



Bruno Ricardi de Abreu

Matriz densidade a baixas temperaturas
para sistemas com interação de pares

Campinas
2014



Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física *Gleb Wataghin*

Bruno Ricardi de Abreu

Matriz densidade a baixas temperaturas
para sistemas com interação de pares

Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física

Orientador: **Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello**

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Bruno Ricardi de Abreu e orientada pelo Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello

A handwritten signature in blue ink, reading "Silvio A. Vitiello", is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive.

Campinas
2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

Ab86m Abreu, Bruno Ricardi de, 1990-
Matriz densidade a baixas temperaturas para sistemas com interação de pares
/ Bruno Ricardi de Abreu. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Silvio Antonio Sachetto Vitiello.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Matriz de densidade. 2. Integrais de trajetórias. 3. Problema de muitos corpos. I. Vitiello, Silvio Antonio Sachetto, 1950-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Density matrix at low temperatures for pairwise interacting systems

Palavras-chave em inglês:

Density matrices

Path integrals

Problem of many bodies

Área de concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Silvio Antonio Sachetto Vitiello [Orientador]

Tobias Frederico

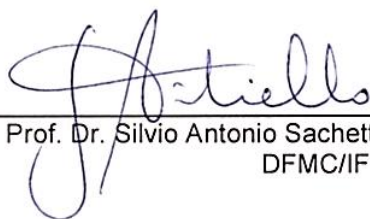
Marcus Aloizio Martinez de Aguiar

Data de defesa: 30-06-2014

Programa de Pós-Graduação: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
BRUNO RICARDI DE ABREU - RA 080858 APRESENTADA E APROVADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS, EM 30 / 06 / 2014.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello - Orientador do Candidato
DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Tobias Frederico – ITA – São José dos Campos - SP



Prof. Dr. Marcus Aloizio Martinez de Aguiar – DFMC/IFGW/UNICAMP

Abstract

The density matrix is a fundamental object in statistical mechanics of quantum many-body systems. Through it the observed value of any observable of a quantum mechanical system of interest can be found. In this work we calculate the density matrix at low temperatures of many-body systems that interact through pairwise potentials using a convolution procedure of the density matrix at high temperatures, where is possible to apply semi-classical approximations.

Resumo

A matriz densidade é um objeto fundamental na mecânica estatística de sistemas de muitos corpos quânticos. Através dela pode ser encontrado o valor esperado de qualquer observável do sistema de interesse. Neste trabalho calculamos a matriz densidade a baixas temperaturas para sistemas de muitos corpos que interagem via um potencial de pares através de convoluções da matriz densidade a altas temperaturas, onde é possível utilizar aproximações semi-clássicas.

Sumário

Abstract	vii
Resumo	viii
1 Introdução	1
1.1 Características gerais de sistemas de ^4He	2
1.2 Objetivos deste trabalho	4
2 Aspectos gerais do operador densidade	6
2.1 Construção do operador densidade	6
2.2 Operador densidade no ensemble canônico	11
2.3 Algumas propriedades do operador densidade	12
2.4 Propriedade de composição	15
3 Operador densidade no formalismo das integrais de trajetória	17
3.1 Somas e integrais sobre caminhos	17
3.2 Integrais de trajetória no tempo imaginário	19
3.3 Fórmula de Feynman-Kac	22
4 Métodos aproximados para o cálculo do operador densidade	27
4.1 Aproximação semiclássica	28
4.2 Aproximação de pares	31

5	A matriz densidade de pares	35
5.1	Transformada de centro de massa	36
5.2	Expansão em ondas parciais	38
5.3	Aproximação semiclássica para as ondas parciais	39
6	Convolução numérica de ondas parciais	43
6.1	Ondas parciais para a interação Lennard-Jones na aproximação semiclássica . .	45
6.2	Método de convolução numérica	49
6.3	Obtenção das ondas parciais a $T = 40$ K	50
6.4	Considerações a respeito da redução da temperatura	55
7	Representação alternativa da matriz densidade de pares	65
7.1	Definição da ação de pares	66
7.2	Definição das variáveis auxiliares q , s e z	68
7.3	Expansão da ação de pares em variáveis auxiliares	70
7.4	Representação alternativa para $T = 40$ K	71
8	Conclusões	77

Agradecimentos

A todos os docentes, funcionários e colegas que participaram e ainda participam da minha formação e que fizeram do Instituto de Física *Gleb Wataghin* um ambiente saudável para que este trabalho pudesse ser realizado.

Aos companheiros e amigos do grupo de pesquisa Vitor, Lucas, Vinicius e Elkin por todas as discussões e sugestões, e principalmente ao meu orientador, Silvio, por ter sempre me guiado e incentivado das mais diversas formas e pela enorme contribuição científica acrescentada, não apenas a este trabalho.

A todos os meus amigos, que sabem quem são, por todos os momentos fantásticos e inimagináveis que vivemos durante este período. Sem eles todo este trabalho não teria sentido algum.

À minha família: meus pais, meu irmão e meus avós, por sempre me passarem a certeza de que apoiarão qualquer decisão ou caminho que eu possa tomar em minha vida.

Finalmente agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e à natureza, por ter sido capaz de se organizar desta forma estrondosamente complexa a ponto de apresentar esta propriedade fascinante chamada consciência.

Capítulo 1

Introdução

Sistemas de muitos corpos constituem a base de estudo da física da matéria condensada. Os chamados condensados, estados da matéria estáveis que surgem da organização dos componentes individuais do sistema e suas interações, apresentam diversas propriedades e comportamentos de grande importância científica e tecnológica que não são completamente intuitivos perante uma análise primitiva. É neste tipo de sistemas onde se observam os chamados comportamentos coletivos e as propriedades emergentes.

Compreender um sistema físico neste contexto consiste, numa primeira etapa, em identificar seus constituintes fundamentais e as possíveis interações entre eles. Posteriormente, constrói-se uma teoria que seja capaz de apontar as propriedades oriundas da ordenação ou desordenação destes constituintes, considerando também a interação com o meio externo, de forma a descrever as fases do sistema e, mais ainda, suas transições de fase.

A ferramenta usualmente utilizada para tratar tais sistemas de muitos corpos é a Mecânica Estatística, que preenche a aparente desconexão entre as leis da mecânica que governam os corpos individuais e as propriedades que surgem de sua organização, empregando a teoria de probabilidade para descrever o comportamento *médio* de um sistema mecânico quando seu estado não é completamente determinado.

No que se diz respeito a sistemas de muitos corpos quânticos a situação é a mesma, atentando

para o fato de que a mecânica que descreve os corpos é a mecânica quântica, e então fala-se em Mecânica Estatística Quântica. O responsável por relacionar a mecânica quântica e a mecânica estatística de sistemas de muitos corpos é a chamada matriz densidade estatística. Através deste objeto é possível encontrar o valor esperado de todo e qualquer observável do sistema físico de interesse, o que mostra parcialmente a dimensão de sua importância.

Fenômenos quânticos se manifestam preferencialmente a baixas temperaturas, portanto se queremos estudar e observar tais fenômenos, de acordo com nossas considerações, precisamos aprender a calcular, trabalhar e caracterizar a matriz densidade a baixas temperaturas.

1.1 Características gerais de sistemas de ^4He

Sistemas formados por átomos de ^4He apresentam comportamentos bastante curiosos, em especial a baixas temperaturas, onde os efeitos quânticos são bastante pronunciados [1]. O ^4He é o elemento mais leve da tabela periódica após o hidrogênio, possuindo um núcleo composto por dois prótons e dois nêutrons (uma partícula α) e mais dois elétrons na camada eletrônica, que é fechada, e portanto o átomo é inerte no sentido de ligações químicas. Além disso, seu spin total é zero, o que o caracteriza como um bóson.

Do ponto de vista quântico, sistemas de bósons são bastante peculiares pois seus constituintes obedecem à estatística de Bose-Einstein e portanto podem apresentar a condensação de uma fração macroscópica (possivelmente todos) destes constituintes num mesmo estado quântico, fenômeno conhecido como condensação Bose-Einstein [2]. Este tipo de comportamento está intimamente relacionado com a descrição do fenômeno da superfluidez, que é a característica de escoamento sem viscosidade de um fluido, que sistemas de átomos de ^4He exibem [3].

O ^4He forma o único agregado de partículas que permanece líquido até o zero absoluto de temperatura na ausência de pressão externa. Em outras palavras, não há uma transição de fase de caráter estrutural no sistema abaixo de uma determinada pressão. Há, de fato, uma transição líquido-superlíquido à temperatura de 2.17 K, conhecida como transição λ [4]. Abaixo desta

temperatura, o sistema apresenta o fenômeno da superfluidez. Na figura 1.1 apresentamos um diagrama de fases do ^4He .

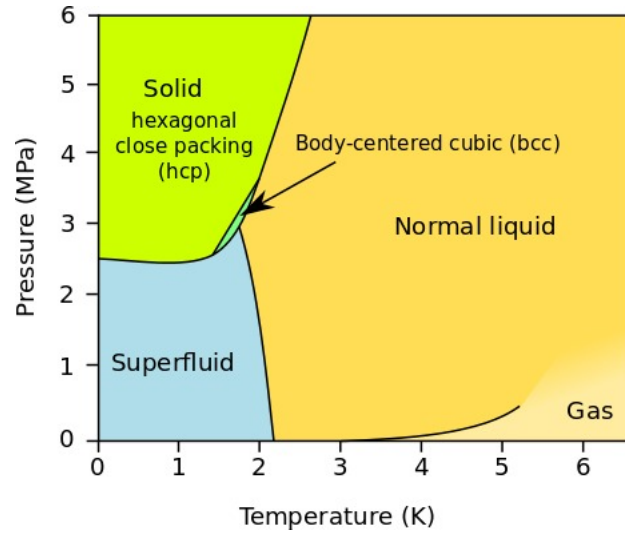


Figura 1.1: Diagrama de fases do ^4He .

Outra característica importante deste sistema é que as forças que atuam entre átomos de ^4He são tipicamente forças de dois corpos. As interações de ordem superior contribuem muito pouco pois o sistema tende a ser qualitativamente semelhante a um gás de esferas rígidas, onde as interações são apenas de contato e choques entre três ou mais partículas são altamente improváveis [5].

A interação entre um par de átomos de ^4He por sua vez é descrita satisfatoriamente pelo chamado potencial de Lennard-Jones [6], cuja forma é

$$v(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.1)$$

onde r é a distância entre os átomos, $\epsilon = 10.22$ K é um parâmetro de energia e $\sigma = 2.556$ Å um parâmetro de distância. O primeiro termo, proporcional a $1/r^{12}$, descreve a repulsão entre as nuvens eletrônicas dos átomos, enquanto que o segundo termo, proporcional a $1/r^6$, descreve a interação entre os dipolos (força de van der Waals). O parâmetro σ é a distância para a qual o potencial se anula, ou seja, para distâncias menores que σ o potencial é repulsivo.

O parâmetro ϵ é a profundidade do poço que se origina do termo atrativo, ou seja, é o valor de mínimo do potencial. A figura 1.2 apresenta a curva característica desta interação para estes dois parâmetros.

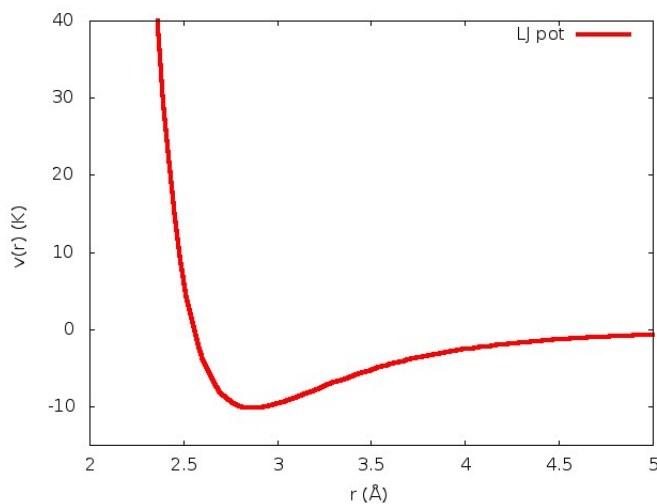


Figura 1.2: Potencial de interação de Lennard-Jones para átomos de ^4He .

Destacamos que a repulsão é muito mais forte do que a atração. Por se tratarem de forças de van der Waals, este é um potencial de curto alcance, que pode ser caracterizado por um alcance efetivo. Por outro lado, a repulsão também caracteriza um diâmetro efetivo do átomo, distância para a qual a penetração se torna desprezível. Estas duas características e suas dependências com a temperatura serão bastante discutidas ao longo deste trabalho.

1.2 Objetivos deste trabalho

No que segue, apresentamos uma forma prática e eficiente de cálculo da matriz densidade de sistemas com interação de pares. Começamos com considerações a respeito da matriz densidade e suas propriedades e apresentamos o formalismo das integrais de trajetória que torna clara relação entre o operador densidade e o propagador da mecânica quântica, originando as chamadas integrais de trajetória em tempo imaginário. Obtemos este objeto a baixas tempe-

raturas através da convolução de matrizes densidade para altas temperaturas, onde o sistema tende ao comportamento clássico. Motivamos e aplicamos uma aproximação semiclássica para o cálculo a altas temperaturas e então descrevemos em detalhe o processo de convolução, que é feito numericamente. A idéia é de que possamos fornecer uma descrição qualitativa e quantitativa de como a redução de temperatura, que aos poucos incorpora o comportamento quântico do sistema, modifica as principais características da interação entre seus constituintes.

Discutimos ainda uma forma simples e eficiente de representar a matriz densidade para um par de átomos de ^4He , que é particularmente importante tanto para o armazenamento dos valores aqui calculados quanto para a facilidade de acesso a esses valores que serão posteriormente utilizados em simulações.

Capítulo 2

Aspectos gerais do operador densidade

O operador densidade tem importância central no tratamento de sistemas de muitos corpos quânticos. Ele pode ser compreendido a partir da extensão dos conceitos da mecânica estatística clássica aos sistemas quânticos.

O ponto de partida da mecânica estatística clássica é a idéia de que um sistema pode assumir diversos microestados distintos para um dado estado macroscópico, ou estado termodinâmico, caracterizado por um conjunto de quantidades de estado macroscópicas. Através da teoria de *ensembles* é possível construir a densidade de probabilidade de encontrar o sistema em um determinado microestado. Todas as quantidades observáveis do sistema são então dadas como médias sobre todos os microestados possíveis com respeito a esta densidade de probabilidade. A partir daqui e durante todo o restante deste trabalho utilizaremos unidades naturais onde a constante de Boltzmann e a constante de Planck reduzida são iguais a uma unidade, $\hbar = 1 = k_B$.

2.1 Construção do operador densidade

Na mecânica estatística clássica lançamos mão da teoria de probabilidades para descrever o comportamento médio de um sistema quando seu estado não está completamente determinado. O objeto que contém a essência deste procedimento é a medida de probabilidade do espaço de

fase do sistema. Na mecânica quântica, a necessidade de se construir um operador densidade também advém do fato de considerarmos estados não completamente especificados.

Estados puros e estados mistos

Um estado quântico se refere ao estado de um sistema quântico. De maneira geral, este estado quântico pode ser *puro* ou *misto*. Estados puros são representados por um vetor no espaço de Hilbert (espaço de estados), chamado vetor de estado, sobre o corpo dos números complexos. Um estado misto é dado por uma mistura probabilística de estados puros. Podemos pensar num *ensemble estatístico* de diversos estados quânticos puros. Neste caso, um vetor de estado não é suficiente para a descrição do estado quântico.

Estados mistos ocorrem quando o experimentador não tem controle sobre quais estados em particular estão sendo manipulados, como por exemplo num sistema em equilíbrio térmico. O responsável pela caracterização deste tipo de estado é a matriz densidade, ou operador densidade, que pode ser entendido como o análogo quântico da medida de probabilidade do espaço de fase da mecânica estatística clássica.

Quando fazemos uma medida o que buscamos é uma informação a respeito do estado do sistema de interesse. Normalmente o que fazemos é separar o universo em duas partes: o sistema de interesse e o restante do universo. Se este sistema está em contato com o restante do universo em condições que permitem troca de energia, matéria ou, de forma mais geral, algum tipo de informação, a medida deve intuitivamente incorporar o fato de que a distribuição de estados do sistema é determinada também pelas condições sob as quais este contato acontece.

No caso de um sistema de interesse em contato com um banho térmico que permite troca de energia e não considera troca de partículas e nem alterações de volume, o ensemble estatístico que descreve este estado misto é o ensemble canônico. Aqui, o fato de o sistema de interesse interagir com o restante do universo (banho térmico) através da troca de energia buscando o equilíbrio térmico determina a distribuição dos estados do sistema de interesse: a distribuição canônica.

O objeto que leva em consideração o fato de que as medidas feitas num sistema de interesse dependem de como o restante do universo influencia este sistema é o operador densidade. Isto pode ser visto de uma forma um pouco mais direta se consideramos o valor esperado de um operador qualquer que atua no sistema [7].

Valor esperado de um operador

Denotemos por s os graus de liberdade internos, referentes ao sistema de interesse, e por u os graus de liberdade externos, no caso do ensemble canônico, os graus de liberdade (infinitos!) do banho térmico. Seja $\{\phi_i(s)\}$ um conjunto completo de funções de onda para o sistema de interesse. A função de onda mais geral possível se escreve

$$\Psi(s, u) = \sum_i C_i(u) \phi_i(s). \quad (2.1)$$

Consideremos agora $\{|\phi_i\rangle\}$ um conjunto completo de vetores no espaço vetorial de estados descrevendo o sistema de interesse e $\{|\theta_i\rangle\}$ um conjunto completo para o seu exterior, de forma que $\phi_i(s) = \langle s | \phi_i \rangle$, e $\theta_i(u) = \langle u | \theta_i \rangle$ é a função de onda que descreve os graus de liberdade externos. O estado mais geral possível se escreve

$$|\Psi\rangle = \sum_{ij} C_{ij} |\phi_i, \theta_j\rangle, \quad (2.2)$$

onde $|\phi_i, \theta_j\rangle = |\phi_i\rangle \otimes |\theta_j\rangle$, e com a função de onda geral anteriormente definida dada por

$$\Psi(s, u) = \langle u, s | \Psi \rangle = \sum_{ij} C_{ij} \langle s | \phi_i \rangle \langle u | \theta_j \rangle. \quad (2.3)$$

Comparando com a equação 2.1, temos

$$C_i(u) = \sum_j C_{ij} \langle u | \theta_j \rangle = \sum_j C_{ij} \theta_j(u). \quad (2.4)$$

Este é um resultado algebricamente intuitivo. Lembramos que $C_i(u)$ são as funções dos graus de liberdade externos que compõem a função de onda total $\Psi(s, u)$, e portanto podem ser escritas

como uma combinação linear das funções de onda $\theta_j(u)$ do conjunto completo referente à parte externa ao sistema de interesse.

Consideremos agora um operador A que atua apenas no sistema de interesse, não atuando em $|\theta_j\rangle$. Podemos escrevê-lo como

$$A = \sum_{ii'} A_{ii'} |\phi_i, \theta_j\rangle \langle \theta_j, \phi_{i'}|. \quad (2.5)$$

Desta maneira, o valor esperado deste operador no estado geral $|\Psi\rangle$ é

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \sum_{ij, i'j'} C_{ij}^* C_{i'j'} \langle \theta_j, \phi_i | A | \phi_{i'}, \theta_{j'} \rangle \\ &= \sum_{ij, i'} C_{ij}^* C_{i'j} \langle \phi_i | A | \phi_{i'} \rangle = \sum_{ii'} \langle \phi_i | A | \phi_{i'} \rangle \rho_{i'i}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde tomamos

$$\rho_{i'i} = \sum_j C_{ij}^* C_{i'j}. \quad (2.7)$$

Notamos que estes elementos $\rho_{i'i}$ que definimos na expressão para o valor esperado do operador A são dados como uma combinação dos coeficientes C_{ij} , que essencialmente carregam toda a informação que diz respeito ao restante do universo, ao qual associamos a coordenada u . Estes elementos descrevem então a influência do restante do universo no valor esperado de um operador que atua apenas no sistema de interesse, que é o fator que vínhamos discutindo.

Definição do operador densidade

Definimos o operador ρ de tal maneira que seus elementos de matriz sejam dados por $\rho_{i'i} = \langle \phi_{i'} | \rho | \phi_i \rangle$, atuando apenas no sistema de interesse. Portanto, utilizando a relação de enclausuramento da base $\{|\phi_i\rangle\}$, o valor esperado do operador A , que atua apenas no sistema de interesse, é dado por

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \sum_i \langle \phi_i | A \sum_{i'} |\phi_{i'}\rangle \langle \phi_{i'} | \rho | \phi_i \rangle = \sum_i \langle \phi_i | A \rho | \phi_i \rangle = \text{Tr}(\rho A). \quad (2.8)$$

Assim como definido, este operador é hermiteano e pode ser diagonalizado através de um conjunto ortonormal completo de autovetores $|i\rangle$ e autovalores reais w_i , sendo possível escrever

$$\rho = \sum_i w_i |i\rangle\langle i|. \quad (2.9)$$

Vale notar aqui que estamos desconsiderando possíveis degenerescências. Não obstante, para o caso degenerado, os autovetores obtidos, embora não necessariamente, podem ser construídos de forma ortogonal. Tomando A como sendo o operador identidade, $A = 1$, temos

$$\sum_i w_i = \text{Tr}\rho = \langle A \rangle = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1. \quad (2.10)$$

Isto nos indica que a soma dos autovalores do operador densidade, tal como construído, é a unidade.

Se tomamos $A = |i'\rangle\langle i'|$, temos

$$\begin{aligned} w_{i'} &= \text{Tr}(\rho A) = \langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle \\ &= \sum_j (\langle \Psi | i' \rangle \langle \theta_j |) (\langle \theta_j | i' \rangle \langle \Psi |) = \sum_j |\langle i' | \langle \theta_j | \rangle \langle \Psi ||^2, \end{aligned} \quad (2.11)$$

e portanto todos os autovalores do operador densidade são positivo-definidos.

Formulação alternativa da mecânica quântica

Podemos formular a mecânica quântica dizendo que qualquer sistema é descrito por uma matriz densidade ρ , cuja forma é $\sum_i w_i |i\rangle\langle i|$, e que respeita as seguintes condições:

- 1) $\{|i\rangle\}$ é conjunto completo de vetores no espaço do sistema de interesse
- 2) $w_i \geq 0$
- 3) $\sum_i w_i = 1$
- 4) Dado um operador A que atua no sistema, seu valor esperado é

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A).$$

Notamos que

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A) = \sum_{i'} \langle i' | \rho A | i' \rangle = \sum_{i'i} w_i \langle i' | i \rangle \langle i | A | i' \rangle = \sum_i w_i \langle i | A | i \rangle, \quad (2.12)$$

e uma vez que $\langle i | A | i \rangle$ é o valor esperado de A no estado $| i \rangle$, segue das condições 2 e 3 que podemos interpretar w_i como a probabilidade de encontrarmos o sistema no estado $| i \rangle$.

Se todos os w_i são nulos exceto por um deles, dizemos que o sistema está num estado *puro*. Caso contrário, temos um estado *misto*.

2.2 Operador densidade no ensemble canônico

Consideremos nosso sistema de interesse em contato com um banho térmico, sendo capaz de trocar energia com o banho de modo a atingir o equilíbrio termodinâmico. Não consideraremos aqui troca de partículas e nem variação de volume, ou seja, adotamos o chamado *ensemble canônico* como plataforma de estudo. As grandezas termodinâmicas que caracterizam este ensemble são a temperatura T , o volume V e o número de partículas N do sistema.

Seja $| \phi_i \rangle$ um autoestado do hamiltoniano H do sistema e E_i seu respectivo autovalor. A probabilidade de encontrarmos o sistema no estado $| \phi_i \rangle$ é dada pelo fator de Boltzmann $e^{-\beta E_i}/Q$, onde $\beta = 1/T$ e Q é a função de partição canônica do sistema. Assim, a matriz densidade se escreve

$$\rho = \sum_n w_n | \phi_n \rangle \langle \phi_n |, \quad (2.13)$$

onde $w_n = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_n}$. Uma vez que $H | \phi_n \rangle = E_n | \phi_n \rangle$, podemos escrever

$$\rho = \frac{1}{Q} \sum_n e^{-\beta H} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | = \frac{1}{Q} e^{-\beta H}, \quad (2.14)$$

o que nos fornece uma forma operacional compacta para o operador densidade no ensemble canônico.

A função de partição canônica Q se relaciona com a energia livre F do sistema através de

$$e^{-\beta F} = Q = \sum_n e^{-\beta E_n} = \text{Tr}(e^{-\beta H}), \quad (2.15)$$

e portanto o operador densidade na forma normalizada para o ensemble canônico escrito apenas em termos do hamiltoniano do sistema é

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr}(e^{-\beta H})}. \quad (2.16)$$

A energia média do sistema, U , pode ser escrita como

$$U = \langle H \rangle = \text{Tr}(\rho H) = \frac{\text{Tr}(H e^{-\beta H})}{\text{Tr}(e^{-\beta H})}, \quad (2.17)$$

se relacionando com a energia livre F e a entropia S do sistema na forma usual da equação termodinâmica

$$F = U - TS. \quad (2.18)$$

2.3 Algumas propriedades do operador densidade

Daqui em diante sempre que nos referirmos ao operador densidade estaremos falando do operador não-normalizado, $\rho = e^{-\beta H}$. Como a função de partição é meramente uma normalização, todas as propriedades que apresentaremos são satisfeitas pelos dois operadores, normalizado e não-normalizado.

Evolução temporal

Uma vez que construímos a matriz densidade a partir de um conjunto completo de vetores de estado, sua evolução temporal é consequência da evolução temporal destes vetores de estado na representação de Schrödinger. Portanto, escrevemos tal operador no tempo t como

$$\rho(t) = \sum_i w_i |i(t)\rangle \langle i(t)|. \quad (2.19)$$

Expandimos $|i(0)\rangle$ em autoestados $|\phi_n\rangle$ do hamiltoniano H do sistema, tais que $H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$, pois sabemos como eles evoluem no tempo,

$$|i(0)\rangle = \sum_n \langle \phi_n | i(0) \rangle |\phi_n\rangle, \quad (2.20)$$

e portanto

$$|i(t)\rangle = \sum_n \langle \phi_n | i(0) \rangle e^{-iE_n t} | \phi_n \rangle. \quad (2.21)$$

Assumindo que qualquer função f do hamiltoniano pode ser escrita como série de potências, de modo que $f(H) | \phi_n \rangle = f(E_n) | \phi_n \rangle$, obtemos

$$|i(t)\rangle = \sum_n e^{-iHt} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | i(0) \rangle = e^{-iHt} | i(0) \rangle. \quad (2.22)$$

Escrevendo então $\rho(t)$ em função dos estados $|i(t)\rangle$ e dos autovalores w_i , equação 2.19, temos

$$\rho(t) = \sum_i w_i e^{-iHt} | i(0) \rangle \langle i(0) | e^{iHt} = e^{-iHt} \rho(0) e^{iHt}. \quad (2.23)$$

Tomando a derivada com respeito ao tempo, obtemos a relação

$$\frac{d}{dt} \rho = -i(H\rho - \rho H), \quad (2.24)$$

onde $\rho(0) = \rho(t=0) = \sum_i w_i | i(0) \rangle \langle i(0) |$. Esta é a chamada *equação de von Neumann*, que governa a evolução temporal do operador densidade. Ela desempenha o mesmo papel para a matriz densidade que a equação de Schrödinger para funções de onda.

Representação de coordenadas

Não estaremos interessados em descrever graus de liberdade de spin durante este trabalho, portanto a representação de coordenadas se torna particularmente útil para o que desenvolveremos. Nesta representação, denotada por $|x\rangle$, escrevemos o valor esperado de um operador A como

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A) = \int dx \langle x | \rho A | x \rangle. \quad (2.25)$$

Inserindo uma relação de enclausuramento entre os operadores ρ e A ,

$$\begin{aligned} \langle x | \rho A | x \rangle &= \langle x | \rho \left(\int dx' | x' \rangle \langle x' | \right) A | x \rangle \\ &= \int dx' \langle x | \rho | x' \rangle \langle x' | A | x \rangle = \int dx' \rho(x, x') A(x', x), \end{aligned} \quad (2.26)$$

de modo que

$$\langle A \rangle = \int dx \int dx' \rho(x, x') A(x', x), \quad (2.27)$$

onde definimos as entradas da matriz densidade como $\rho(x, x') = \langle x | \rho | x' \rangle$ e também $A(x', x) = \langle x' | A | x \rangle$.

Se consideramos novamente o problema do sistema de interesse mais o restante do universo, cuja representação de coordenadas denotamos por y , e lembramos que o operador A só atua no sistema de interesse, podemos escrever este valor esperado como

$$\langle A \rangle = \int \Psi^*(x', y) A(x', x) \Psi(x, y) dx dx' dy, \quad (2.28)$$

onde $\Psi(x, y)$ é a função de onda total definida na equação 2.3. Portanto, comparando com 2.27,

$$\rho(x, x') = \int \Psi(x, y) \Psi^*(x', y) dy. \quad (2.29)$$

Esta equação, da mesma maneira que notamos nas equações 2.6 e 2.7, mostra que a matriz densidade carrega a informação de como o restante do universo influencia no valor esperado de um operador que atua apenas num sistema de interesse: $\rho(x, x')$, que é um elemento do operador densidade, é escrito em termos da função de onda total do sistema integrada sobre as coordenadas associadas ao restante do universo.

Equação de Bloch

Na representação de energia, como é de se esperar, a matriz densidade é diagonal:

$$\rho_{ij} = \langle \phi_i | e^{-\beta H} | \phi_j \rangle = \delta_{ij} e^{-\beta E_i}. \quad (2.30)$$

Se tratamos estes elementos de matriz como função do parâmetro β , obtemos

$$-\frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \beta} = \delta_{ij} E_i e^{-\beta E_i} = E_i \rho_{ij}. \quad (2.31)$$

Em termos do operador ρ , vale a equação diferencial

$$-\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = H \rho. \quad (2.32)$$

Esta é a chamada *equação de Bloch*, cuja condição inicial é $\rho(0) = 1$.

Na representação de coordenadas, temos

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}\rho(x, x'; \beta) = H_x \rho(x, x'; \beta), \quad (2.33)$$

onde o subscrito x em H_x indica que H_x opera apenas na variável x em $\rho(x, x'; \beta)$. A condição inicial agora é

$$\rho(x, x'; 0) = \delta(x - x'). \quad (2.34)$$

Aqui fazemos uma ressalva. Naturalmente, com $|x\rangle$ sendo um elemento da representação de coordenadas do sistema de interesse, ele deve conter informação a respeito das posições de todos os constituintes do sistema. Com o intuito de melhor exemplificar algumas analogias que faremos, vamos considerar o sistema composto apenas por uma partícula, e portanto $|x\rangle$ se associa à posição desta partícula. Isto não tira a generalidade da nossa abordagem para um sistema de interesse qualquer, é apenas uma simplificação.

Se consideramos o caso da partícula livre, onde $H_x = -\frac{1}{2m}\nabla_x^2 = -\lambda\nabla_x^2$, obtemos

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\rho(x, x'; \beta) = \lambda\nabla_x^2\rho(x, x'; \beta), \quad (2.35)$$

que é uma equação de difusão no “tempo” β com coeficiente de difusão $\lambda = 1/2m$, onde m é a massa da partícula. Inicialmente, para $\beta = 0$, temos então uma distribuição toda concentrada em $x = x'$, uma vez que a condição inicial é $\rho(x, x'; 0) = \delta(x - x')$, que vai se alargando a medida em que β aumenta, num processo análogo ao de uma partícula sujeita a um movimento browniano. De maneira mais geral, isto pode ser visto como um processo estocástico, ou mais especificamente um processo de Wiener, no sentido de que ele descreve a evolução “temporal” de uma variável aleatória, no caso a matriz densidade [8].

2.4 Propriedade de composição

A discussão da matriz densidade como função do parâmetro β nos inclina a pensar neste parâmetro como um “tempo” de fato. Notamos que, nas unidades naturais que adotamos,

$\beta\hbar = \beta$ tem dimensão de tempo, e portanto daqui em diante vamos nos referir ao parâmetro β como o tempo, lembrando que $\beta = 1/T$. É intuitivo então que o operador densidade para um tempo β possa ser escrito como operadores densidades para tempos menores que β aplicados sucessivamente, de modo que a soma destes tempos menores seja β . Se dividimos β em n intervalos iguais de tamanho ϵ , $\beta = n\epsilon$, isto se escreve

$$\rho(\beta) = e^{-\beta H} = (e^{-\epsilon H})^n = \rho(\epsilon)\rho(\epsilon)\rho(\epsilon)\dots\rho(\epsilon), \quad (2.36)$$

ou seja, $\rho(\beta)$ é escrito como produto de n operadores $\rho(\epsilon)$. Esta é a chamada propriedade de composição. É importante destacar que esta propriedade é exata independentemente do número n de partições no tempo β .

Na representação de coordenadas, esta propriedade se escreve

$$\begin{aligned} \rho(x, x'; \beta) &= \langle x | \rho(\beta) | x' \rangle = \langle x | \rho(\epsilon)\rho(\epsilon)\rho(\epsilon)\dots\rho(\epsilon) | x' \rangle \\ &= \langle x | \rho(\epsilon) \int dx_{n-1} | x_{n-1} \rangle \langle x_{n-1} | \rho(\epsilon) \int dx_{n-2} | x_{n-2} \rangle \langle x_{n-2} | \dots \int dx_1 | x_1 \rangle \langle x_1 | \rho(\epsilon) | x' \rangle \\ &= \int dx_{n-1} \int dx_{n-2} \dots \int dx_1 \langle x | \rho(\epsilon) | x_{n-1} \rangle \langle x_{n-1} | \rho(\epsilon) | x_{n-2} \rangle \dots \langle x_1 | \rho(\epsilon) | x' \rangle \\ &= \int dx_{n-1} \int dx_{n-2} \dots \int dx_1 \rho(x, x_{n-1}; \epsilon) \rho(x_{n-1}, x_{n-2}; \epsilon) \dots \rho(x_1, x'; \epsilon), \end{aligned} \quad (2.37)$$

onde denotamos $x_j = x(j\epsilon)$ com $x(0) = x_0 = x'$ e $x(\beta) = x(n\epsilon) = x_n = x$.

Este tipo de equação é característico de processos estocásticos. Ela nos diz que a matriz densidade para o tempo β pode ser escrita como convoluções de matrizes densidade para tempos menores ϵ . Isto é fundamental para o procedimento que desenvolveremos neste trabalho: a matriz densidade a baixas temperaturas T pode ser escrita como convolução de matrizes densidade a altas temperaturas nT .

Em particular, podemos considerar o limite em que o número de partições $n \rightarrow \infty$ e o intervalo de tempo de cada partição $\epsilon \rightarrow 0$, com $\beta = n\epsilon$ mantido finito. Isto nos levará ao formalismo das integrais de trajetória, que discutiremos no próximo capítulo.

Capítulo 3

Operador densidade no formalismo das integrais de trajetória

Consideremos novamente a propriedade de composição do operador densidade na representação de coordenadas $|x\rangle$,

$$\rho(x, x'; \beta) = \int dx_{n-1} \int dx_{n-2} \dots \int dx_1 \rho(x, x_{n-1}; \epsilon) \rho(x_{n-1}, x_{n-2}; \epsilon) \dots \rho(x_1, x'; \epsilon). \quad (3.1)$$

O elemento do operador densidade $\rho(x, x'; \beta)$ entre dois pontos pode ser visto como uma amplitude. A partícula sai da posição x' no instante inicial $t = 0$ e chega em x no instante $t = \beta$ passando por uma série de etapas intermediárias $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$ de modo que a amplitude total é a soma das amplitudes para cada conjunto de etapas intermediárias. Isto fica claro na equação acima: consideramos o caminho entre x' e x dividido em n intervalos, calculamos o produto das matrizes densidade para um conjunto de pontos intermediários genérico e integramos sobre todos os pontos intermediários possíveis no espaço.

3.1 Somas e integrais sobre caminhos

O processo de construção da amplitude total $\rho(x, x'; \beta)$ como soma das amplitudes parciais pa-

ra cada conjunto de etapas intermediárias pode ser visto como uma soma sobre caminhos [7]. A partícula que está inicialmente em x' se propaga até a posição x em um tempo β através de uma série de etapas intermediárias $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}$ que são determinadas pelo particionamento do tempo β em n intervalos iguais de tamanho ϵ , como mostra a figura 3.1.

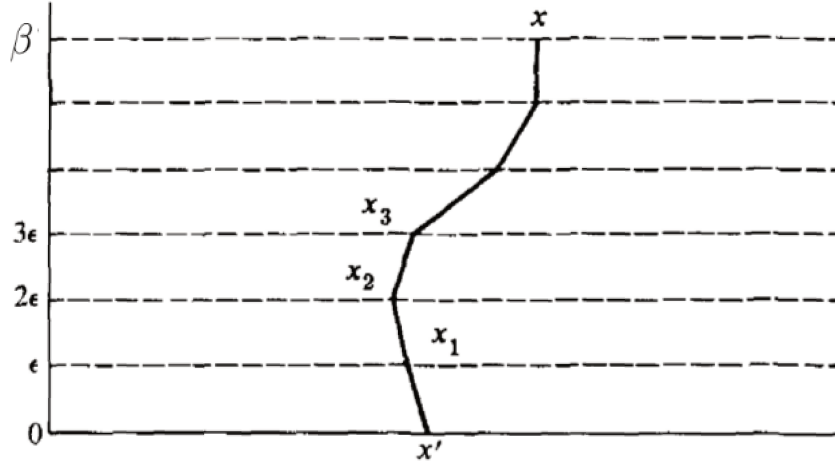


Figura 3.1: Esquema de um caminho ao qual associamos uma amplitude parcial.

Cada conjunto de etapas intermediárias $\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_{n-1}\}$ define um “caminho” no espaço-tempo composto pelo espaço de configurações x da partícula mais a dimensão temporal de 0 até β . Como fruto desta interpretação, o que a propriedade de composição nos mostra é que a amplitude total $\rho(x, x'; \beta)$ é dada pela soma das amplitudes individuais para cada caminho possível que liga x' até x num tempo β , constituindo uma soma sobre caminhos.

No limite em que $\epsilon \rightarrow 0$ e o número de partições $n \rightarrow \infty$, mantendo $\beta = n\epsilon$ finito, os caminhos que obtemos são contínuos, e podemos pensar na partícula sendo propagada infinitesimalmente pelo espaço-tempo. Assim, a amplitude $\rho(x, x'; \beta)$ é escrita não como uma soma, mas como uma integração funcional sobre todos os caminhos contínuos que ligam x' a x num tempo β :

$$\rho(x, x'; \beta) = \int_{x(0)=x'}^{x(\beta)=x} \Phi[x(t)] \mathcal{D}x(t), \quad (3.2)$$

onde

$$\Phi[x(t)] = \lim_{\delta \rightarrow 0} \rho(x, x_{n-1}; \delta) \rho(x_{n-1}, x_{n-2}; \delta) \dots \rho(x_1, x'; \delta) \quad (3.3)$$

$$\mathcal{D}x(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} dx_1 dx_2 \dots dx_{n-1}. \quad (3.4)$$

Esta integração sobre caminhos contínuos é conhecida como uma *integral de trajetória*, ou integral de caminho. De forma geral, qualquer processo que apresenta uma propriedade de composição pode ser escrito como uma integração funcional através de um procedimento similar a este. O que é interessante nesta abordagem é que ela engloba toda a dependência nas configurações e no tempo que a amplitude procurada pode ter em uma única operação. De certa maneira, ela coloca o tempo e o espaço em patamares muito mais próximos do que tínhamos visto até então onde tratávamos β com um parâmetro do operador densidade sem idéia alguma da sua relação com o espaço de configurações.

Da maneira como construímos o operador densidade é possível notar que cada fator $\rho(x_j, x_{j-1}; \delta)$ na expressão para o funcional $\Phi[x(t)]$ é estritamente positivo, portanto podemos escrever o elemento da matriz densidade como

$$\rho(x, x'; \beta) = \int_{x(0)=x'}^{x(\beta)=x} e^{-S[x(t)]} \mathcal{D}x(t). \quad (3.5)$$

Dizemos que $S[x(t)]$ é a “ação” funcional associada ao caminho $x(t)$, definida a partir de $\Phi[x(t)]$. Como veremos a seguir, esta forma é muito semelhante ao que obtemos para o propagador quântico quando o formalismo das integrais de trajetória é usado para descrever a mecânica quântica, com uma diferença sutil mas de bastantes implicações.

3.2 Integrais de trajetória no tempo imaginário

Na mecânica quântica, a amplitude de probabilidade para uma partícula descrita pelo hamiltoniano H sair de x' e chegar em x num tempo τ , com o tempo agora no sentido usual, é dada pelo elemento de matriz do operador de evolução temporal $U(\tau)$ entre estes dois pontos:

$$K(x, x'; \tau) = \langle x | U(\tau) | x' \rangle = \langle x | e^{-i\tau H} | x' \rangle. \quad (3.6)$$

$K(x, x'; \tau)$ é também chamado de propagador quântico. Se conhecemos a função de onda do problema no instante $t = 0$, a função de onda em $t = \tau$ é escrita a partir da função inicial como

$$\psi(x, \tau) = \int \psi(x', 0) K(x, x'; \tau) dx'. \quad (3.7)$$

Notamos que a função de onda no tempo τ e posição x é dada como uma convolução da função de onda inicial com o propagador quântico, numa forma bastante semelhante à propriedade de composição que havíamos descrito para o operador densidade. De fato, esta mesma propriedade pode ser escrita para o propagador quântico.

Mais especificamente, o propagador é a função de Green para a equação de Schrödinger,

$$\left(H_x - i \frac{\partial}{\partial t} \right) K(x, x'; t) = -i \delta(x - x') \delta(t). \quad (3.8)$$

Isto nos indica que a equação 3.7 pode ser interpretada como a função de onda inicial $\psi(x', 0)$ sendo propagada até a posição final no espaço-tempo (x, τ) através de acréscimos infinitesimais de tempo. Este processo é exatamente análogo ao que desenvolvemos para obter o operador densidade entre dois pontos no formalismo das integrais de trajetória.

Na abordagem de espaço-tempo da mecânica quântica proposta por R. P. Feynman na década de 1940 [9], o propagador quântico é escrito como uma integral de trajetória da ação clássica $S_{cl}[x(t)]$ associada ao caminho $x(t)$ que liga os pontos inicial e final num tempo τ ,

$$K(x, x'; \tau) = \langle x | e^{-i\tau H} | x' \rangle = \int_{x(0)=x'}^{x(\tau)=x} e^{-iS_{cl}[x(t)]} \mathcal{D}_F x(t). \quad (3.9)$$

A ação a qual nos referimos aqui é dada pela integral no tempo da lagrangeana $\mathcal{L}$ do sistema,

$$S_{cl}[x(t)] = \int_0^\tau \mathcal{L}(x, \dot{x}; t) dt, \quad (3.10)$$

e a medida de integração é

$$\mathcal{D}_F x(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{dx_1}{\sqrt{2\pi i \delta / m}} \frac{dx_2}{\sqrt{2\pi i \delta / m}} \cdots \frac{dx_{n-1}}{\sqrt{2\pi i \delta / m}}, \quad (3.11)$$

onde $\tau = n\delta$. A expressão para o propagador entre dois pontos x' e x é bastante similar à do operador densidade, com uma diferença fundamental: a presença da unidade imaginária i . Ela

é responsável pelo caráter quântico do propagador, que o distingue do caráter estatístico do operador densidade.

No caso da mecânica quântica, todos os caminhos contribuem com o mesmo peso estatístico para construir o propagador, uma vez que $|e^{-iG[x(t)]}| = 1$ para qualquer funcional $G[x(t)]$ dos caminhos $x(t)$. A ação clássica é posta como uma fase, e o que acontece é que caminhos distintos apresentam interferência, podendo suas contribuições para o propagador se cancelarem ou se somarem, a depender da diferença de fase entre eles, ou mais precisamente da diferença entre as ações clássicas associadas a eles. Aqui aparece claramente o caráter ondulatório da mecânica quântica. Em particular, a transição da mecânica quântica para a mecânica clássica pode ser entendida através da comparação da magnitude da ação clássica em relação a constante de Planck $\hbar$, que é vista então como uma unidade fundamental de ação [10].

No formalismo que desenvolvemos para a mecânica estatística quântica através do operador densidade, os caminhos que ligam os pontos inicial e final no tempo determinado possuem contribuições estatísticas diferentes. Eles não apresentam interferência e todos eles contribuem para a construção da amplitude $\rho(x, x'; \beta)$. Não obstante, estas contribuições são cada vez menores a medida em que nos afastamos do caminho que nos fornece o mínimo de $S[x(t)]$, uma vez que a contribuição é proporcional a $e^{-S[x(t)]}$. Isto é fundamental para que o operador densidade tenha um caráter estatístico e portanto constitua o objeto de importância central da mecânica estatística quântica.

Se resolvemos o problema da mecânica quântica de encontrar o propagador $K(x, x'; \tau)$ entre o ponto inicial x' e o ponto final x no tempo τ e aplicamos uma rotação de Wick [11] fazendo $\tau \rightarrow -i\beta$, obtemos o operador densidade $\rho(x, x'; \beta)$ entre estes dois pontos no “tempo” β , e vice-versa para a transformação $\beta \rightarrow i\tau$. Em outras palavras, a matriz densidade é o propagador quântico para evolução em tempo imaginário $\beta = i\tau$:

$$\rho(x, x'; \beta) = \langle x | e^{-\beta H} | x' \rangle = \langle x | e^{-i\tau H} | x' \rangle = K(x, x'; \tau). \quad (3.12)$$

Devido a esta relação entre estes dois objetos, o cálculo da matriz densidade no formalismo das integrais de trajetória é rotineiramente chamado de integrais de trajetória no tempo imaginário.

Isto se origina do fato de que este tipo de abordagem foi primeiramente aplicado à mecânica quântica, embora os procedimentos sejam completamente análogos.

3.3 Fórmula de Feynman-Kac

Como vimos até aqui, o formalismo das integrais de trajetória nos permite escrever o operador densidade numa forma compacta e bastante elegante que incorpora ao mesmo tempo as dependências espaciais e temporais do problema. Apesar da elegância, estas integrais funcionais aparentam ser, e na verdade são, operações altamente não-triviais de serem aplicadas. Na prática, um cálculo analítico de uma integração sobre caminhos contínuos é possível apenas em algumas situações, como o caso da partícula livre, e ainda assim o cálculo é feito através do particionamento do tempo β em intervalos ϵ e posteriormente toma-se o número de partições indo ao infinito. Não obstante, o fato de tomarmos o limite $\epsilon \rightarrow 0$ neste formalismo nos fornece algumas vantagens. Em particular, superamos o problema da possível não-comutatividade de operadores que compõem o hamiltoniano do sistema.

Relação de Trotter

Se consideramos o hamiltoniano H como sendo a soma de um operador cinético T e um operador de interação V , $H = T + V$, em geral

$$e^{-\beta H} = e^{-\beta(T+V)} \neq e^{-\beta T} e^{-\beta V} \quad (3.13)$$

A igualdade só vale no caso em que os operadores T e V comutam, $[T, V] = 0$. Esta combinação é altamente improvável se lembrarmos que o operador cinético está relacionado ao operador momento p e, nos casos em que estamos interessados, a interação depende do operador posição x , que são operadores canonicamente conjugados com $[x, p] = i$.

A famosa relação de Trotter [12] nos garante que, se particionarmos o parâmetro β em intervalos infinitesimais, é possível separar completamente os operadores mesmo que eles não comutem.

Matematicamente isto se escreve

$$e^{-\beta(K+V)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[e^{-\frac{\beta}{n}K} e^{-\frac{\beta}{n}V} \right]^n. \quad (3.14)$$

Vale lembrar que $\beta/n = \epsilon \rightarrow 0$ se $n \rightarrow \infty$, logo este é exatamente o limite que consideramos para obter o operador densidade como uma integral de caminho. Portanto, no formalismo das integrais de trajetória, é completamente rigoroso separar totalmente os operadores cinético T e de interação V do hamiltoniano do sistema para o cálculo da matriz densidade.

Isto é o que faremos em seguida para obter a importantíssima fórmula de Feynman-Kac para o operador densidade.

Fórmula de Feynman-Kac como integração sobre a medida de Wiener

Utilizando a relação de Trotter, podemos escrever o elemento de matriz $\rho(x, x'; \beta)$ do operador densidade, com $\beta = n\epsilon$, da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \rho(x, x'; \beta) &= \langle x | e^{-\beta H} | x' \rangle = \langle x | e^{-\beta(T+V)} | x' \rangle \\ &= \langle x | e^{-\epsilon(T+V)} e^{-\epsilon(T+V)} e^{-\epsilon(T+V)} e^{-\epsilon(T+V)} \dots e^{-\epsilon(T+V)} | x' \rangle \\ &= \int \int \dots \int dx_{n-1} dx_{n-2} \dots dx_1 \langle x | e^{-\epsilon(T+V)} | x_{n-1} \rangle \langle x_{n-1} | e^{-\epsilon(T+V)} | x_{n-2} \rangle \dots \\ &\quad \dots \langle x_2 | e^{-\epsilon(T+V)} | x_1 \rangle \langle x_1 | e^{-\epsilon(T+V)} | x' \rangle \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \int \int \dots \int dx_{n-1} dx_{n-2} \dots dx_1 \langle x | e^{-\epsilon T} e^{-\epsilon V} | x_{n-1} \rangle \langle x_{n-1} | e^{-\epsilon T} e^{-\epsilon V} | x_{n-2} \rangle \dots \\ &\quad \dots \langle x_2 | e^{-\epsilon T} e^{-\epsilon V} | x_1 \rangle \langle x_1 | e^{-\epsilon T} e^{-\epsilon V} | x' \rangle. \end{aligned} \quad (3.15)$$

O operador interação é diagonal no espaço de configurações, portanto sua atuação no estado $|x_i\rangle$ é trivial,

$$e^{-\epsilon V} |x_i\rangle = e^{-\epsilon V(x_i)} |x_i\rangle. \quad (3.16)$$

Assim, ficamos com

$$\rho(x, x'; \beta) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int \int \dots \int dx_{n-1} dx_{n-2} \dots dx_1 \langle x | e^{-\epsilon T} | x_{n-1} \rangle \langle x_{n-1} | e^{-\epsilon T} | x_{n-2} \rangle \dots \langle x_2 | e^{-\epsilon T} | x_1 \rangle \langle x_1 | e^{-\epsilon T} | x' \rangle \exp \left(-\epsilon \sum_{i=1}^n V(x_i) \right). \quad (3.17)$$

No limite que estamos tomando, $n \rightarrow \infty$ e $\epsilon \rightarrow 0$ com $n\epsilon = \beta$, o termo que envolve a soma do potencial nas etapas intermediárias $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$ se torna uma integral,

$$\exp \left(-\epsilon \sum_{i=1}^n V(x_i) \right) \rightarrow \exp \left(-\int_0^\beta V[x(t)] dt \right) = F[x(t)]. \quad (3.18)$$

Formalmente, este termo é um funcional $F[x(t)]$ dos caminhos $x(t)$ da partícula, e o elemento do operador densidade $\rho(x, x'; \beta)$ pode ser escrito como a integral funcional de $F[x(t)]$ sobre a medida fornecida pela distribuição referente apenas ao operador cinético T , ou seja

$$\rho(x, x'; \beta) = \int \exp \left(-\int_0^\beta V[x(t)] dt \right) \mathcal{D}_{W_{(x, x'; \beta)}} x(t), \quad (3.19)$$

onde a medida de integração é dada por

$$\mathcal{D}_{W_{(x, x'; \beta)}} x(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} [dx_1 dx_2 \dots dx_{n-1} \langle x | e^{-\epsilon T} | x_{n-1} \rangle \langle x_{n-1} | e^{-\epsilon T} | x_{n-2} \rangle \dots \langle x_1 | e^{-\epsilon T} | x' \rangle]. \quad (3.20)$$

A equação (3.19) é conhecida como fórmula de Feynman-Kac [13]. A medida de integração $\mathcal{D}_{W_{(x, x'; \beta)}} x(t)$ é a chamada medida “condicional” de Wiener, responsável por associar um peso estatístico a cada caminho $x(t)$ da partícula livre que liga o ponto inicial x' ao ponto final x num intervalo de tempo β [8]. O termo “condicional” vem do fato de que os extremos estão fixos, ou seja, sabemos exatamente que $x(t=0) = x'$ e que $x(t=\beta) = x$.

O operador densidade pode ser pensado então como o valor esperado do funcional $F[x(t)]$ induzido por um processo de Wiener, que é o limite de escalonamento de um caminho aleatório (*random walk*), ou seja, o caminho obtido pelo famoso “andar do bêbado” (*drunkard's walk*) quando o intervalo de tempo entre cada passo vai a zero. Alternativamente, o processo de Wiener descreve o movimento browniano, que é o fenômeno físico da difusão de uma partícula diminuta num fluido. Assim, nos referiremos aos caminhos gerados pela distribuição da partícula livre como *Brownian Random Walks (BRW)*.

Fórmula de Feynman-Kac como média sobre caminhos aleatórios

A integração de um funcional sobre a medida de Wiener fornece como resultado o valor esperado deste funcional nos caminhos da partícula livre. É como se experimentássemos todas as trajetórias possíveis da partícula livre e, a cada trajetória, calculássemos o valor do funcional em questão, tomando então uma média destes cálculos.

Podemos então escrever a fórmula de Feynman-Kac não como uma integração funcional, mas como uma média sobre os *Brownian Random Walks*, que são os caminhos da partícula livre, aqui denotada por $\langle \dots \rangle_{BRW}$:

$$\rho(x, x'; \beta) = \rho_0(x, x'; \beta) \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta dt V(x(t)) \right] \right\rangle_{BRW} \quad (3.21)$$

O termo $\rho_0(x, x'; \beta)$ que aparece envelopando a média do funcional sobre os *Brownian Random Walks* é a matriz densidade entre os pontos inicial e final para a partícula livre. Este termo surge pelo mesmo motivo que a fórmula de Feynman-Kac na sua forma integral é escrita em função da medida “condicional” de Weiner: ao fixar os extremos sabemos exatamente que a partícula passará por aqueles pontos para $t = 0$ e para $t = \beta$. Pela definição desta medida de integração, equação 3.20, vemos que, quando integrada, ela nada mais é do que a propriedade de composição, dada na equação 3.1, aplicada ao hamiltoniano da partícula livre, de onde se origina o fator $\rho_0(x, x'; \beta)$.

A matriz densidade para a partícula livre possui uma forma analítica, que pode ser obtida de diversas maneiras. Em particular, lembrando que a equação de Bloch neste caso assume a forma da equação de difusão,

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \rho_0(x, x'; \beta) = \lambda \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho_0(x, x'; \beta), \quad (3.22)$$

que sabidamente possui como solução uma gaussiana, temos

$$\rho_0(x, x'; \beta) = \frac{1}{(4\pi\lambda\beta)^{1/2}} \exp \left[- \frac{(x - x')^2}{4\lambda\beta} \right]. \quad (3.23)$$

É possível obter $\rho_0(x, x'; \beta)$ como integração sobre ondas planas, que são as autofunções da partícula livre, ou ainda calculando a integral de trajetória para o problema livre dividindo β em

intervalos e levando o número de intervalos ao infinito.

Nos referiremos à equação 3.21 como fórmula de Feynman-Kac, escrita como uma média sobre os caminhos aleatórios [14]. Dada a analiticidade do termo de partícula livre, o problema do cálculo do operador densidade para o hamiltoniano $H = T + V$ se resume então ao cálculo da média do funcional $\exp \left[- \int_0^\beta dt V(x(t)) \right]$ sobre os *Brownian Random Walks* (BRW). No capítulo seguinte desenvolveremos algumas aproximações para este cálculo que nos serão oportunas, discutindo também seus limites de validade.

Capítulo 4

Métodos aproximados para o cálculo do operador densidade

Até aqui apresentamos o operador densidade como ingrediente fundamental para o tratamento de sistemas quânticos de muitos corpos, discutimos suas principais propriedades e o inserimos no formalismo das integrais de trajetória, que culminou na obtenção da fórmula de Feynman-Kac. Esta relação reduz o problema ao cálculo da média de um termo, que depende apenas da interação que o sistema apresenta, sobre todos os caminhos possíveis para o problema livre, não-interagente. Apesar de termos obtido uma forma consideravelmente mais concisa do que se poderia imaginar, ainda não sabemos como calcular tal média sobre *Brownian Random Walks*. Claramente considerar todos os caminhos possíveis é, em termos práticos, impossível, uma vez que existem infinitos. Não obstante, é importante lembrar que, na fórmula de Feynman-Kac, este termo que contém a interação é envelopado pela matriz densidade da partícula livre, que é uma distribuição gaussiana, e portanto sabemos que, a depender da largura desta distribuição, caminhos que se afastam muito dos pontos inicial e final pouco contribuem para o valor total da matriz densidade. Este tipo de consideração nos levará a chamada aproximação semiclássica para o problema.

Como comentamos no início, sistemas de ^4He tipicamente apresentam interações de pares, com um potencial de dois corpos descrevendo a interação de forma bastante satisfatória. Desta maneira, apresentaremos também a aproximação de pares para o cálculo da matriz densidade de um sistema de partículas interagentes.

4.1 Aproximação semiclássica

Por se tratar de um objeto de caráter estatístico, como discutimos anteriormente, sabemos que as contribuições estatísticas de cada caminho da partícula livre para o cálculo da matriz densidade através da fórmula de Feynman-Kac,

$$\rho(x, x'; \beta) = \rho_0(x, x'; \beta) \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta dt V(x(t)) \right] \right\rangle_{BRW}, \quad (4.1)$$

são diferentes. Como primeira aproximação, podemos considerar o método WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) [15], que neste caso consistirá em considerar apenas o caminho que apresenta maior contribuição. Lembrando que o peso estatístico de cada caminho está determinado pela medida de Wiener, podemos procurar variacionalmente aquele que apresenta a maior contribuição, e obtemos a seguinte equação de movimento [16]:

$$\frac{dr_{sc}(t)}{dt} = 2\lambda \frac{\partial}{\partial r_{sc}} \{ \ln [\rho_0(x, r_{sc}(t); \beta - t)] \} \quad (4.2)$$

Substituindo a expressão para a matriz densidade da partícula livre, o caminho que obtemos é a reta ligando x' até x no intervalo de tempo β ,

$$r_{sc}(t) = x' + (x - x') \frac{t}{\beta}. \quad (4.3)$$

Denotamos o caminho de maior peso estatístico por $r_{sc}(t)$ pois claramente o que o método WKB nos fornece é uma aproximação semiclássica, uma vez que o caminho clássico da partícula livre é o próprio $r_{sc}(t)$.

A aproximação semiclássica consiste então em substituir os *Brownian Random Walks* por um

único caminho $r_{sc}(t)$, de modo que o termo de interação na fórmula de Feynman-Kac é aproximado por

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta dt V(x(t)) \right] \right\rangle_{BRW} &\approx \exp \left[- \int_0^\beta V(r_{sc}(t)) dt \right] \\ &= \exp \left[- \int_0^\beta V \left(x' + (x - x') \frac{t}{\beta} \right) dt \right]. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Isto nos fornece uma maneira prática de calcular o que nos resta para determinar a matriz densidade total, mas claro, enquanto aproximação, possui certas limitações.

Validade da aproximação semiclássica

A aproximação semiclássica fornece bons resultados para pequenos intervalos de tempo β . Neste caso, a matriz densidade para a partícula livre, que envelopa o termo de interação na fórmula de Feynman-Kac, é bastante concentrada próximo da diagonal $x = x'$. De fato, sabemos pela condição inicial para a equação de Bloch que, se $\beta \rightarrow 0$, então $\rho_0(x, x'; \beta) \rightarrow \delta(x - x')$. Isto significa que caminhos que se distanciam dos pontos inicial e final x' e x (que, para pequenos intervalos de tempo, estão bastante próximos) pouco contribuem para a matriz densidade total, uma vez que o valor de $\rho_0(x, x'; \beta)$ tende a zero rapidamente fora da diagonal. Portanto, os caminhos que realmente contribuem, se consideramos pequenos intervalos de tempo, são os que são razoavelmente diretos entre o ponto inicial e final.

Podemos também lembrar que interpretamos pictorialmente os caminhos da partícula livre como aqueles obtidos através da difusão de uma partícula diminuta num fluido, que consiste o movimento browniano, devido ao fato de ambos serem descritos pelo processo de Wiener. No caso do movimento browniano, para tempos pequenos a partícula pouco difunde, uma vez que o movimento é provocado por impulsos repentinos vindos de todas as direções e originados pelo contato das diversas micropartículas do fluido com a partícula diminuta em suspensão. Assim, também esperamos que apenas caminhos razoavelmente diretos tenham contribuição significativa.

A analogia com o movimento browniano também nos permite concluir que, no caso do ^4He ,

os intervalos de tempo para os quais a aproximação semiclássica pode ser vista como uma boa aproximação são consideravelmente menores que para outros elementos. Tomemos a equação de Bloch para a partícula livre:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \rho_0(x, x'; \beta) = \lambda \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho_0(x, x'; \beta). \quad (4.5)$$

Como já dissemos, esta é uma equação de difusão no tempo β . O parâmetro λ pode então ser interpretado aqui como o coeficiente de difusão. Quanto maior λ , maior a tendência de a partícula se difundir para um mesmo intervalo de tempo. Portanto, para um dado intervalo de tempo pequeno β , a aproximação semiclássica é tanto melhor quanto menor for λ , uma vez que, sendo assim, a partícula difunde menos no intervalo de tempo β , e então os caminhos diretos apresentam maior contribuição.

Lembramos agora que $\lambda = 1/2m$, e portanto quanto maior a massa da partícula (em certo sentido, quanto mais “clássica” é a partícula), mais precisa se torna a aproximação semiclássica para um dado intervalo de tempo. Como comentamos no início, o ${}^4\text{He}$ é o elemento mais leve da tabela periódica após o hidrogênio, de forma que, para tratar tais sistemas, a aproximação semiclássica deve ser aplicada para intervalos de tempo consideravelmente menores do que para outros elementos. Em outras palavras, podemos dizer que sistemas de ${}^4\text{He}$ são extremamente quânticos deste ponto de vista.

Por último, notamos que estamos tratando β como um intervalo de tempo, mas também sabemos que este parâmetro é o inverso da temperatura, $\beta = 1/T$, e então pequenos intervalos de tempo β são traduzidos em altas temperaturas T . Naturalmente, esperamos que a medida em que a temperatura aumenta o sistema tenda a se comportar classicamente. O caminho clássico entre dois pontos para a partícula livre é uma reta, e portanto fica bem justificada a aproximação semiclássica, substituindo todos os caminhos pela reta ligando os extremos, para altas temperaturas ou pequenos intervalos de tempo.

4.2 Aproximação de pares

Até então, por motivos de simplificação e para manter vívida a analogia com o movimento browniano, consideramos que o sistema consiste de uma única partícula cuja posição no espaço de configurações é denotada por x . Para seguirmos em frente, vamos tomar x como um índice coletivo das N partículas que constituem o sistema num determinado instante,

$$x = \{x^{(1)}, x^{(2)}, x^{(3)}, \dots, x^{(N-1)}, x^{(N)}\},$$

onde $x^{(k)}$ denota a posição da partícula que rotulamos por k . Desta maneira, a interação V que entra no hamiltoniano do sistema, $H = T + V$, deve conter a interação entre todas as N partículas do sistema,

$$V(x) = V[x^{(1)}, x^{(2)}, x^{(3)}, \dots, x^{(N-1)}, x^{(N)}].$$

Assumindo que o sistema apresenta interação de pares, escrevemos $V(x)$ como a soma sobre pares de um potencial de dois corpos $v(x^{(i)}, x^{(k)})$,

$$V(x) = \sum_{i < k} v(x^{(i)}, x^{(k)}), \quad (4.6)$$

onde $v(x^{(i)}, x^{(k)})$ corresponde à interação entre o par de partículas (i, k) . O termo necessário para o cálculo da matriz densidade total do sistema é então

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta dt V(x(t)) \right] \right\rangle_{BRW} &= \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta \left\{ \sum_{i < k} v(x^{(i)}(t), x^{(k)}(t)) \right\} dt \right] \right\rangle_{BRW} \\ &= \left\langle \prod_{i < k} \exp \left[- \int_0^\beta v(x^{(i)}(t), x^{(k)}(t)) dt \right] \right\rangle_{BRW} \end{aligned} \quad (4.7)$$

A questão agora é determinar como a média sobre os caminhos aleatórios brownianos $\langle \dots \rangle_{BRW}$ se comporta quando consideramos um produto de funções. A aproximação de pares consiste em dizer que, num certo grau de aproximação, estas operações comutam. Em outras palavras, fazer o produto sobre os pares das funções e depois calcular a média sobre os BRW equivale a calcular a média sobre os BRW para cada par e depois fazer o produto sobre os pares. Isto

significa que

$$\begin{aligned}
 \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta dt V(x(t)) \right] \right\rangle_{BRW} &= \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta \left\{ \sum_{i < k} v(x^{(i)}(t), x^{(k)}(t)) \right\} dt \right] \right\rangle_{BRW} \\
 &= \left\langle \prod_{i < k} \exp \left[- \int_0^\beta v(x^{(i)}(t), x^{(k)}(t)) dt \right] \right\rangle_{BRW} \\
 &\approx \prod_{i < k} \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta v(x^{(i)}(t), x^{(k)}(t)) dt \right] \right\rangle_{BRW} \quad (4.8)
 \end{aligned}$$

Esta é a chamada aproximação de pares para a matriz densidade [17].

Consideremos agora por um momento um sistema composto por duas partículas rotuladas por a e b . Este par ocupa inicialmente, para $t = 0$, a posição $(x'^{(a)}, x'^{(b)})$ e $(x^{(a)}, x^{(b)})$ para $t = \beta$ no espaço de configurações do sistema. A matriz densidade para este sistema, utilizando a fórmula de Feynman-Kac, se escreve:

$$\rho(x^{(a)}, x^{(b)}, x'^{(a)}, x'^{(b)}; \beta) = \rho_0(x^{(a)}, x^{(b)}, x'^{(a)}, x'^{(b)}; \beta) \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta v(x^{(a)}(t), x^{(b)}(t)) dt \right] \right\rangle_{BRW} \quad (4.9)$$

Comparando com a aproximação de pares da equação anterior (4.8), vemos que o termo de interação para este caso particular é exatamente o termo que aparece no produto de pares para um sistema com N partículas. Portanto, cada termo que aparece no produto de pares desta aproximação é na verdade a parte de interação da matriz densidade exata para um par de partículas. Frizamos então que temos uma aproximação de pares, mas cada termo desta aproximação é exato para um par.

Validade da aproximação de pares

A rigor, a aproximação de pares é exata quando a correlação entre um par de partículas não depende da posição do restante das partículas do sistema. Visto de outra forma, é exata quando os termos que aparecem como produtório ao considerar o potencial como uma soma sobre pares de um pontencial de dois corpos estão descorrelacionados sob um processo de Wiener. Isto é fisicamente razoável de se aceitar num sistema de átomos de ^4He uma vez que grande parte das

colisões entre os átomos acontecem aos pares, com clusteres contendo mais de duas partículas sendo bastante improváveis, especialmente num sistema diluído.

As correções que podem surgir para esta aproximação vêm de correlações entre um par de átomos e um terceiro átomo em comum [5]. Consideremos um átomo rotulado por 1 interagindo com mais dois átomos rotulados por 2 e 3 através de um potencial repulsivo para pequenas distâncias. Se o caminho que consideramos vai em direção à partícula 2, então o termo de interação (integral do potencial neste caminho) entre o par (1, 2) é maior que a média e para (1, 3) é menor que a média. Num sistema homogêneo, estes efeitos de correlação tendem a se cancelar uma vez que teremos correlações vindas de outros átomos que estão distribuídos quase que uniformemente pelo sistema. Desta maneira, a aproximação de pares é tanto melhor quanto menos diluído o sistema, uma vez que cometemos erros substanciais apenas quando as correlações de três ou mais corpos não se cancelam.

Notamos também que, dentro da aproximação semiclássica, a aproximação de pares é exata. Isto é óbvio pois, na aproximação semiclássica, abandonamos a média sobre os *BRW* e consideramos apenas a reta que liga os pontos inicial e final, de forma que

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta dt V(x(t)) \right] \right\rangle_{BRW} &\approx \exp \left[- \int_0^\beta V \left(x' + (x - x') \frac{t}{\beta} \right) dt \right] \\ &= \exp \left[- \int_0^\beta \left\{ \sum_{i < k} v \left(x'_{ik} + (x_{ik} - x'_{ik}) \frac{t}{\beta} \right) \right\} dt \right] \\ &= \prod_{i < k} \exp \left[- \int_0^\beta v \left(x'_{ik} + (x_{ik} - x'_{ik}) \frac{t}{\beta} \right) dt \right], \end{aligned} \quad (4.10)$$

onde denotamos $x'_{ik} = x'^{(i)} - x'^{(k)}$ e $x_{ik} = x^{(i)} - x^{(k)}$.

Esperamos então que a aproximação de pares seja válida para intervalos de tempo substancialmente maiores que a aproximação semiclássica, uma vez que a aproximação de pares é escrita considerando todos os *Brownian Random Walks*, e não apenas a reta. O que queremos deixar claro é que, uma vez exata a aproximação de pares quando considerada apenas a reta, ela deve apresentar acurácia satisfatória para temperaturas menores do que a que utilizamos para a aproximação semiclássica se consideramos todos os caminhos da partícula livre.

A aproximação de pares nos fornece então uma forma prática de calcular o operador densidade para um sistema de partículas: calculamos a matriz densidade de pares exatamente e fazemos um produto sobre pares. No próximo capítulo vamos considerar de forma mais detalhada a matriz densidade para um par de partículas e propor algumas transformações que simplificam seu cálculo.

Capítulo 5

A matriz densidade de pares

A partir das considerações feitas até então, vimos que o operador densidade para um sistema que apresenta interação de pares pode ser calculado utilizando a fórmula de Feynman-Kac da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}\rho(x, x'; \beta) &= \rho_0(x, x'; \beta) \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta dt V(x(t)) \right] \right\rangle_{BRW} \\ &\approx \rho_0(x, x'; \beta) \left[\prod_{i < k} \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta v(x^{(i)}(t), x^{(k)}(t)) dt \right] \right\rangle_{BRW} \right]\end{aligned}\quad (5.1)$$

onde x é um índice coletivo que contém as posições $x^{(k)}$ das N partículas que compõem o sistema. Cada termo presente no produtório sobre os pares é a parte que contém a interação da matriz densidade exata para um par de partículas (i, k) .

Vimos também que, aplicando o método WKB, é possível calcular a média deste termo de interação sobre os *Brownian Random Walks* simplesmente considerando um único caminho que é a reta que liga os pontos inicial e final, desde que o intervalo de tempo seja pequeno, ou seja, que a temperatura seja alta o suficiente. Não obstante, nosso objetivo é o cálculo da matriz densidade a baixas temperaturas. Para tanto, vamos considerar um par de partículas e escrever a matriz densidade a altas temperaturas da forma mais simples possível de modo que o cálculo a baixas temperaturas será feito aplicando sucessivas propriedades de composição à expressão

para altas temperaturas, onde utilizaremos a aproximação semiclássica.

A propriedade de composição envolve uma integração sobre todo o espaço de configurações do par de partículas, o que não pode ser feito analiticamente, e portanto nossa ideia é utilizar métodos numéricos. Desta maneira, quanto mais baixa a dimensão do espaço de configurações, mais interessante do ponto de vista de que isto implica num menor número de aplicações de integrações numéricas. Fazemos uma transformação de centro de massa no problema para o par de partículas, o que nos leva ao problema de uma única partícula sujeita a um potencial externo. Considerando a simetria esférica deste potencial, expandimos a matriz densidade em ondas parciais de forma que toda a dependência não-analítica esteja contida nas ondas parciais. A propriedade de composição pode então ser aplicada a cada uma das ondas parciais individualmente, e a integração requerida é apenas unidimensional.

5.1 Transformada de centro de massa

Consideremos então um par qualquer de partículas (i, k) , cujas posições no espaço de configurações são, para o instante inicial $t = 0$, $x^{(i)}$ e $x^{(k)}$, e para o instante final $t = \beta$ são $x^{(i)}$ e $x^{(k)}$. Definimos coordenadas relativas $\vec{r}$ e de centro de massa $\vec{R}$ da maneira convencional,

$$\vec{r} = x^{(i)} - x^{(k)}, \quad (5.2)$$

$$\vec{R} = \frac{1}{2} [x^{(i)} + x^{(k)}], \quad (5.3)$$

com expressões da mesma forma para $\vec{r}'$ e $\vec{R}'$,

$$\vec{r}' = x'^{(i)} - x'^{(k)}, \quad (5.4)$$

$$\vec{R}' = \frac{1}{2} [x'^{(i)} + x'^{(k)}]. \quad (5.5)$$

Nestas coordenadas, o hamiltoniano para o par de partículas se escreve

$$H = -\lambda_R \nabla_R^2 - \lambda_r \nabla_r^2 + v(\vec{r}) = H_R + H_r, \quad (5.6)$$

onde $\lambda_R = 1/2M = 1/4m$ e $\lambda_r = 1/2\mu = 1/m$, pois associamos a massa total $M = 2m$ ao centro de massa e a massa reduzida $\mu = m/2$ à coordenada relativa, e $v(\vec{r})$ é a interação entre as partículas. Escrevemos este hamiltoniano como a soma de um termo que depende apenas das coordenadas de centro de massa, $H_R = -\lambda_R \nabla_R^2$, e um termo que depende apenas das coordenadas relativas, $H_r = -\lambda_r \nabla_r^2 + v(\vec{r})$ [18]. Estes dois hamiltonianos por sua vez comutam, $[H_R, H_r] = 0$, e portanto podemos escrever

$$\exp[-\beta(H_R + H_r)] = e^{-\beta H_R} e^{-\beta H_r} \quad (5.7)$$

Assim, é possível separar a matriz densidade $\rho(\vec{r}, \vec{R}, \vec{r}', \vec{R}'; \beta)$ para o par de partículas num fator que depende apenas das coordenadas de centro de massa final e inicial, $\vec{R}$ e $\vec{R}'$ e um fator que depende apenas das coordenadas relativas final e inicial, $\vec{r}$ e $\vec{r}'$:

$$\rho(\vec{r}, \vec{R}, \vec{r}', \vec{R}'; \beta) = \rho_{0,R}(\vec{R}, \vec{R}'; \beta) \rho_r(\vec{r}, \vec{r}'; \beta).$$

Fica claro pela forma dos hamiltonianos H_R e H_r que o termo que depende das coordenadas de centro de massa se comporta como a matriz densidade de uma única partícula livre de massa $M = 2m$, por isso o índice 0 em $\rho_{0,R}$, enquanto que o termo dependente das coordenadas relativas se comporta como a matriz densidade de uma única partícula de massa $\mu = m/2$ sujeita ao potencial $v(\vec{r})$.

Uma vez que a matriz densidade para a partícula livre possui forma analítica, nos preocupamos apenas com o termo que depende das coordenadas relativas, $\rho_r(\vec{r}, \vec{r}'; \beta)$. Ressaltamos que tínhamos um problema para duas partículas interagentes que, através da transformação de centro de massa, se reduz ao problema de uma única partícula sujeita a um potencial externo, que é o mesmo potencial de interação entre o par. Isto diminui pela metade o número de variáveis que precisamos tratar. No caso tridimensional, a matriz densidade do par depende de 12 variáveis, e devido a forma exponencial explícita para as coordenadas de centro de massa, apenas 6 variáveis são suficientes para descrever completamente o problema.

5.2 Expansão em ondas parciais

Consideremos que o potencial de dois corpos que descreve a interação entre o par de partículas é central, $v(\vec{r}) = v(|\vec{r}|)$, dependente apenas da distância relativa $|\vec{r}| = r$ entre as partículas, e não da orientação desta coordenada no espaço. Neste caso, como é de se esperar, a matriz densidade das coordenadas relativas $\rho_r(\vec{r}, \vec{r}'; \beta)$ também não deve apresentar nenhuma informação de caráter orientacional no espaço, sendo função apenas dos escalares $r = |\vec{r}|$, $r' = |\vec{r}'|$ e $\cos \theta = \vec{r} \cdot \vec{r}' / rr'$, onde θ é o ângulo entre os vetores $\vec{r}$ e $\vec{r}'$, de forma que

$$\rho_r(\vec{r}, \vec{r}'; \beta) = \rho(r, r', \cos \theta; \beta). \quad (5.8)$$

Portanto, devido a simetria esférica da interação, reduzimos o número de variáveis livres de 6 para 3. Podemos ir além disso utilizando o fato de que toda a dependência angular, que recai sobre a variável $\cos \theta$, pode ser separada de r e r' de maneira analítica através de uma expansão em ondas parciais [19]:

$$\rho_r(r, r', \cos \theta; \beta) = \frac{1}{4\pi rr'} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \rho_{r,l}(r, r'; \beta) P_l(\cos \theta), \quad (5.9)$$

onde $P_l(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de grau l . Os coeficientes $\rho_{r,l}(r, r'; \beta)$ que acompanham os polinômios de Legendre nesta expansão, que são na verdade funções das variáveis r e r' , são chamados de ondas parciais.

A grande simplificação que obtemos utilizando a expansão em ondas parciais está no fato de que, para cada onda parcial $\rho_{r,l}$, temos um problema unidimensional de uma partícula sujeita a um potencial efetivo $\tilde{v}_l(r) = v(r) + l(l+1)/r^2$, que é o potencial de interação somado com o chamado “termo centrífugo”.

Devido à ortogonalidade dos polinômios de Legendre, estas ondas parciais não se misturam e podemos escrever a propriedade de composição para cada uma delas. Dividindo o intervalo de tempo β em dois segmentos de mesmo tamanho $\beta/2$, temos, para todo l ,

$$\rho_{r,l}(r, r'; \beta) = \int_0^\infty dr'' \rho_{r,l}(r, r''; \beta/2) \rho_{r,l}(r'', r'; \beta/2). \quad (5.10)$$

Isto significa que a aplicação de uma convolução à onda parcial para a temperatura $T = 1/\beta$ nos retorna a contribuição desta onda parcial para a matriz densidade de pares para a temperatura $T/2$. A aplicação de n convoluções sucessivas fornece então a contribuição da onda parcial l para a temperatura $T/2^n$. O ponto central aqui é o fato de que, através da transformação de centro de massa e da expansão em ondas parciais, simplificamos o problema ao máximo de forma que estas convoluções são feitas mediante integrações unidimensionais.

5.3 Aproximação semiclássica para as ondas parciais

Como dissemos, a expansão em ondas parciais nos leva a um problema unidimensional de uma partícula sujeita a um potencial $\tilde{v}_l(r) = v(r) + l(l+1)/r^2$ para cada uma das ondas parciais l . Normalmente o termo centrífugo $l(l+1)/r^2$ é incorporado ao potencial $v(r)$, de forma que a fórmula de Feynman-Kac para o problema se escreve

$$\rho_{r,l}(r, r'; \beta) = \rho_{0,r}(r, r'; \beta) \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta \tilde{v}_l(r(t)) dt \right] \right\rangle_{BRW} \quad (5.11)$$

Aqui vamos proceder de forma um pouco diferente. O termo centrífugo pode ser incorporado alternativamente não ao potencial, mas sim ao termo da partícula livre. O hamiltoniano H_l para a onda parcial l é dado por

$$H_l = -\lambda_r \frac{d^2}{dr^2} + v(r) + l(l+1)/r^2. \quad (5.12)$$

Para obter a equação 5.11, o que fazemos é separar este hamiltoniano num termo cinético mais um termo de interação, e então utilizamos o procedimento do capítulo 3 para obter a relação de Feynman-Kac: dividimos o tempo β em n intervalos iguais e tomamos o limite do número de divisões indo ao infinito, de modo que, devido à relação de Trotter, possamos separar completamente estes termos cinético e de interação. O que se obtém então é a matriz densidade entre dois pontos como a média de um funcional, que depende apenas da interação, sobre os caminhos que são gerados pela distribuição referente ao termo cinético e envelopada

pela distribuição deste termo cinético entre os pontos inicial e final. No caso da equação 5.11, o termo cinético é $T = -\lambda_r \frac{d^2}{dr^2}$, que fornece a matriz densidade analítica

$$\rho_{0,r}(r, r'; \beta) = \frac{1}{(4\pi\lambda_r\beta)^{3/2}} \exp \left[-\frac{(r - r')^2}{4\lambda_r\beta} \right]. \quad (5.13)$$

Alternativamente, podemos escolher o termo cinético como $T = -\lambda_r \frac{d^2}{dr^2} + l(l+1)/r^2$, que também fornece uma matriz densidade analítica $\rho_{0,r,l}(r, r'; \beta)$ dada por [20]

$$\rho_{0,r,l}(r, r'; \beta) = \frac{4\pi r r'}{(4\pi\lambda_r\beta)^{3/2}} \exp \left[-\frac{(r^2 + r'^2)}{4\lambda_r\beta} \right] i_l \left(\frac{r r'}{2\lambda_r\beta} \right), \quad (5.14)$$

onde i_l é a função esférica modificada de Bessel de ordem l . Desta maneira, a relação de Feynman-Kac se escreve

$$\rho_{r,l}(r, r'; \beta) = \rho_{0,r,l}(r, r'; \beta) \left\langle \exp \left[-\int_0^\beta v(r(t)) dt \right] \right\rangle_{DRW}, \quad (5.15)$$

onde $\langle \dots \rangle_{DRW}$ denota a média sobre os *Drift Random Walks*, que são os caminhos da partícula “livre” a qual associamos o termo cinético $T = -\lambda_r \frac{d^2}{dr^2} + l(l+1)/r^2$, ou seja, diferem dos *Brownian Random Walks* pela inclusão do termo centrífugo, chamado de *drift* [16].

Aplicando o método WKB, o caminho com maior peso estatístico possui a seguinte equação de movimento, encontrada variacionalmente:

$$\frac{dr_{sc}}{dt} = 2\lambda \frac{\partial}{\partial r_{sc}} \{ \ln [\rho_{0,r,l}(x, r_{sc}; \beta - t)] \} \quad (5.16)$$

Nota-se imediatamente que a expressão para este caminho não é tão simples como a de uma reta ligando r a r' num tempo β (envolve derivadas das funções i_l), que é o que obteríamos se tivéssemos considerado a matriz densidade para a partícula livre da equação 5.13. Não obstante, estamos interessados em aplicar a aproximação semiclássica, que sabemos que é satisfatória para altas temperaturas. Se consideramos o argumento das funções esféricas modificadas de Bessel i_l , vemos que $\frac{r r'}{2\lambda_r\beta} \rightarrow \infty$ quando $\beta \rightarrow 0$, e portanto é intuitivo procurar uma expressão assintótica para esta função.

A função esférica modificada de Bessel i_l se relaciona com a função modificada de Bessel I_α

através de

$$i_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} I_{l+1/2}(z). \quad (5.17)$$

Por sua vez, a função modificada de Bessel I_α possui a seguinte expressão assintótica [21]:

$$I_\alpha(z) \sim \frac{e^z}{\sqrt{2\pi z}} \left(1 + \frac{4\alpha^2 - 1}{8z} + \frac{(4\alpha^2 - 1)(4\alpha^2 - 9)}{2!(8z)^2} + \dots \right). \quad (5.18)$$

Tomando apenas o primeiro termo, pois sabemos que $z = \frac{rr'}{2\lambda_r\beta} \rightarrow \infty$ para altas temperaturas, obtemos

$$i_l(z) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2z}} \frac{e^z}{\sqrt{2\pi z}} = \frac{e^z}{2z}. \quad (5.19)$$

A substituição desta expressão assintótica na matriz densidade da partícula “livre” com termo cinético $T = -\lambda_r \frac{d^2}{dr^2} + l(l+1)/r^2$, dada pela equação 5.14, nos dá exatamente a matriz densidade da partícula livre com termo cinético $T = -\lambda_r \frac{d^2}{dr^2}$ dada pela equação 5.13. Isto significa que, no limite de altas temperaturas, o caminho de maior peso estatístico entre os *Drift Random Walks* é realmente a reta ligando r' a r no intervalo de tempo β , dada pela equação

$$r_{sc}(t) = r' + (r - r') \frac{t}{\beta}. \quad (5.20)$$

Portanto, a onda parcial $\rho_{r,l}(r, r'; \beta)$ na aproximação semiclássica é dada por

$$\begin{aligned} \rho_{r,l}(r, r'; \beta) &= \rho_{0,r,l}(r, r'; \beta) \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta v(r(t)) dt \right] \right\rangle_{DRW} \\ &\approx \rho_{0,r,l}(r, r'; \beta) \exp \left[- \int_0^\beta v(r_{sc}(t)) dt \right] \\ &= \rho_{0,r,l}(r, r'; \beta) \exp \left[- \int_0^\beta v \left(r' + (r - r') \frac{t}{\beta} \right) dt \right] \\ &= \rho_{0,r,l}(r, r'; \beta) \exp \left[- \frac{\beta}{r' - r} \int_r^{r'} v(x) dx \right], \end{aligned} \quad (5.21)$$

com a componente l da matriz densidade para partícula livre $\rho_{0,r,l}(r, r'; \beta)$ dada pela equação 5.14. No último passo apenas trocamos o elemento de integração $dt \rightarrow \frac{\beta}{r' - r} dx$ utilizando a equação da reta (5.20).

Para obter a matriz densidade de pares a baixas temperaturas, o que precisamos fazer então é

utilizar esta aproximação semiclássica para cada onda parcial e aplicar sucessivas convoluções, fazendo a soma sobre os polinômios de Legendre quando a temperatura atingida for a desejada. No próximo capítulo, vamos realizar este procedimento de convoluções numéricas para o caso de uma interação Lennard-Jones e detalhar os principais aspectos observados no comportamento das ondas parciais a medida em que a temperatura é reduzida.

Capítulo 6

Convolução numérica de ondas parciais

Dentro da nossa abordagem, um cálculo preciso da matriz densidade de pares é fundamental para obter a matriz densidade de um sistema de partículas interagentes. Vimos que este cálculo é passível de algumas simplificações que nos levam a um problema unidimensional de uma única partícula sujeita a um potencial externo, igual ao potencial de interação entre o par, e que é possível obter expressões analíticas para a matriz densidade deste problema quando consideramos altas temperaturas T , ou pequenos intervalos de tempo β .

Com o objetivo de calcular a matriz densidade de pares a baixas temperaturas, ou intervalos de tempo maiores, podemos utilizar a propriedade de composição de modo que a aplicação de uma convolução, que consiste em dividir β em dois intervalos iguais, nos fornece a matriz densidade à uma temperatura reduzida de um fator 2. Portanto, se partimos de uma expressão analítica para altas temperaturas, o que precisamos fazer é aplicar sucessivas convoluções até que a temperatura de interesse seja atingida.

Uma vez que a expressão para as ondas parciais que compõem a matriz densidade de pares a altas temperaturas que obtivemos utilizando a aproximação semiclássica possuem uma forma razoavelmente complexa, realizar esta convolução analiticamente é praticamente impossível. O que fazemos então é aplicar um método de integração numérica. Desta maneira, o processo de convolução numérica pode ser interpretado como uma multiplicação de matrizes, e o método

que vamos descrever aqui é também chamado de *matrix squaring*.

Relembrando, nosso desenvolvimento nos levou ao cálculo da matriz densidade de um par de partículas que, escrita em coordenadas de centro de massa $\vec{R}$ e coordenadas relativas $\vec{r}$, possui a forma

$$\rho(\vec{r}, \vec{R}, \vec{r}', \vec{R}'; \beta) = \rho_{0,R}(\vec{R}, \vec{R}'; \beta) \rho_r(\vec{r}, \vec{r}'; \beta).$$

O termo que depende das coordenadas de centro de massa se comporta como a matriz densidade de uma partícula livre e é portanto analítico. O termo das coordenadas relativas, que contém a interação entre o par e se comporta como a matriz densidade de uma única partícula num potencial externo, no caso de um potencial central, depende apenas das variáveis escalares $r = |\vec{r}|$, $r' = |\vec{r}'|$ e $\cos \theta = \vec{r} \cdot \vec{r}' / rr'$, onde θ é o ângulo entre $\vec{r}$ e $\vec{r}'$. Expandimos então este termo numa série de Legendre,

$$\rho_r(r, r', \cos \theta; \beta) = \frac{1}{4\pi rr'} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \rho_{r,l}(r, r'; \beta) P_l(\cos \theta). \quad (6.1)$$

Cada onda parcial $\rho_{r,l}$ é a matriz densidade para a componente l do hamiltoniano decomposto em ondas parciais, $H_l = -\lambda_r \frac{d^2}{dr^2} + v(r) + l(l+1)/r^2$, que é um problema unidimensional. Na aproximação semiclássica, as ondas parciais são escritas como

$$\rho_{r,l}(r, r'; \beta) = \rho_{0,r,l}(r, r'; \beta) \exp \left[-\frac{\beta}{r' - r} \int_r^{r'} v(x) dx \right], \quad (6.2)$$

onde o termo de partícula livre $\rho_{0,r,l}$ é dado por

$$\rho_{0,r,l}(r, r'; \beta) = \frac{4\pi rr'}{(4\pi \lambda_r \beta)^{3/2}} \exp \left[-\frac{(r^2 + r'^2)}{4\lambda_r \beta} \right] i_l \left(\frac{rr'}{2\lambda_r \beta} \right). \quad (6.3)$$

Além disso, cada onda parcial pode ser convolucionada separadamente, pois a propriedade de composição vale para cada uma delas:

$$\rho_{r,l}(r, r'; \beta) = \int_0^\infty dr'' \rho_{r,l}(r, r''; \beta/2) \rho_{r,l}(r'', r'; \beta/2). \quad (6.4)$$

É neste ponto que aplicaremos o método de integração numérica. Antes disso, vamos apresentar as expressões das ondas parciais para a interação Lennard-Jones.

6.1 Ondas parciais para a interação Lennard-Jones na aproximação semiclássica

A interação entre um par de átomos de ^4He é bem descrita pelo potencial de Lennard-Jones, cuja expressão é

$$v(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (6.5)$$

Os dois parâmetros do potencial são dados por $\epsilon = 10.22 \text{ K}$ e $\sigma = 2.556 \text{ Å}$.

Na aproximação semiclássica para as ondas parciais, equação 6.2, a parte que contém a interação da matriz densidade é dada pela integral deste potencial na reta que liga r' a r num tempo β , $r_{sc}(t) = r' + (r - r')\frac{t}{\beta}$, lembrando que temos um problema unidimensional. Assim, para o potencial de Lennard-Jones, temos

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta v(r(t)) dt \right] \right\rangle_{DRW} &\approx \exp \left[- \int_0^\beta v(r_{sc}(t)) dt \right] \\ &= \exp \left\{ - \frac{\beta}{(r' - r)} 4\epsilon \sigma^6 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{1}{r'^5} - \frac{1}{r^5} \right) - \frac{\sigma^6}{11} \left(\frac{1}{r'^{11}} - \frac{1}{r^{11}} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

A expressão para a onda parcial l da matriz densidade de pares que utilizaremos é, como vimos quando discutimos a fórmula de Feynman-Kac para as ondas parciais, dada por este termo de interação multiplicado pelo termo de partícula livre $\rho_{0,r,l}(r, r'; \beta)$ que vem da parte cinética do hamiltoniano, $T = -\lambda_r \frac{d^2}{dr^2} + l(l+1)/r^2$:

$$\begin{aligned} \rho_{r,l}(r, r'; \beta) &= \rho_{0,r,l}(r, r'; \beta) \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta v(r(t)) dt \right] \right\rangle_{DRW} \\ &\approx \frac{4\pi r r'}{(4\pi \lambda_r \beta)^{3/2}} \exp \left[- \frac{(r^2 + r'^2)}{4\lambda_r \beta} \right] i_l \left(\frac{r r'}{2\lambda_r \beta} \right) \\ &\quad \times \exp \left\{ - \frac{\beta}{(r' - r)} 4\epsilon \sigma^6 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{1}{r'^5} - \frac{1}{r^5} \right) - \frac{\sigma^6}{11} \left(\frac{1}{r'^{11}} - \frac{1}{r^{11}} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6.7)$$

É esta expressão que será convolucionada numericamente. Ressaltamos que esta forma analítica para as ondas parciais só faz sentido dentro do regime de validade da aproximação semiclássica, ou seja, altas temperaturas T ou pequenos intervalos de tempo $\beta = 1/T$.

Um ponto importante é o de que podemos fazer uma análise qualitativa de como o potencial de interação altera o valor da matriz densidade em relação ao comportamento da partícula livre. O potencial Lennard-Jones é composto por dois termos que são bem caracterizados: um termo altamente repulsivo para pequenas distâncias, sendo que o potencial se anula para $r = \sigma \approx 2.6 \text{ \AA}$, e um termo fracamente atrativo que tende a zero rapidamente para distâncias maiores que $r = 2\sigma \approx 5.1 \text{ \AA}$. Naturalmente, esperamos que a matriz densidade de pares, e consequentemente as ondas parciais, reflitam estas características do potencial. Esperamos que elas se anulem para distâncias pequenas, refletindo a repulsão entre o par de átomos e que, para distâncias maiores, o comportamento seja similar ao da partícula livre uma vez que o potencial é fracamente atrativo. Em outras palavras, esperamos que o termo de interação seja pequeno e tenda a zero rapidamente para pequenas distâncias, e tenda à unidade quando consideramos distâncias maiores.

Exemplos de ondas parciais na aproximação semiclássica

Utilizando a expressão 6.7 podemos então verificar as características principais das ondas parciais que contribuem para o valor da matriz densidade de pares a altas temperaturas para um par de átomos de ^4He que interagem através do potencial de Lennard-Jones. Escolhemos $T = 10240 \text{ K}$, ou $\beta \approx 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. O comprimento de onda térmico a esta temperatura é $\Lambda_\beta = \sqrt{2\lambda_r\beta} = 0.049 \text{ \AA}$, que deve ser compatível com a largura das ondas parciais em relação à diagonal.

Nas figuras 6.1 e 6.2 a seguir, mostramos a onda parcial $l = 0$ em função das variáveis r e r' com a densidade numa escala de cores e também com a densidade num eixo perpendicular, respectivamente.

Notamos que, de fato, a onda parcial se anula para $r \approx 1.5 \text{ \AA} \approx 0.6\sigma$, e que seu comportamento é essencialmente invariante para $r > 3.0 \text{ \AA} \approx 1.2\sigma$. A parte atrativa do potencial pouco se destaca pois, além de ser fracamente atrativo, estamos a uma temperatura bastante alta onde esperamos grande agitação térmica dos átomos. Destacamos também que realmente

a onda é bastante estreita em torno da diagonal e, claro, é simétrica em relação ao eixo $r = r'$.

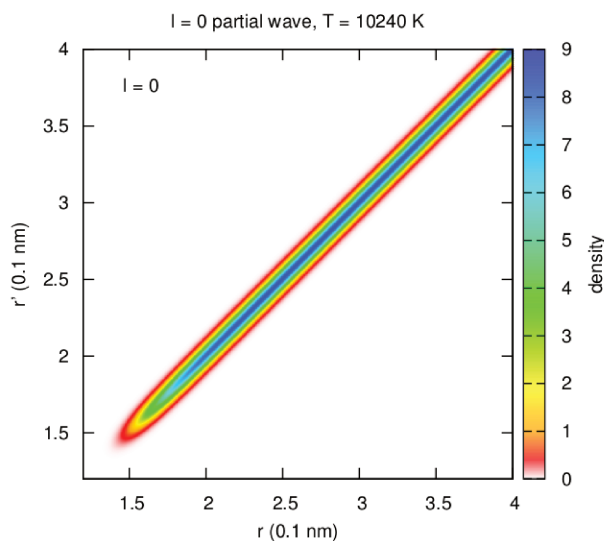


Figura 6.1: Onda parcial $l = 0$ para $T = 10240$ K em escala de cores (aproximação semiclássica).

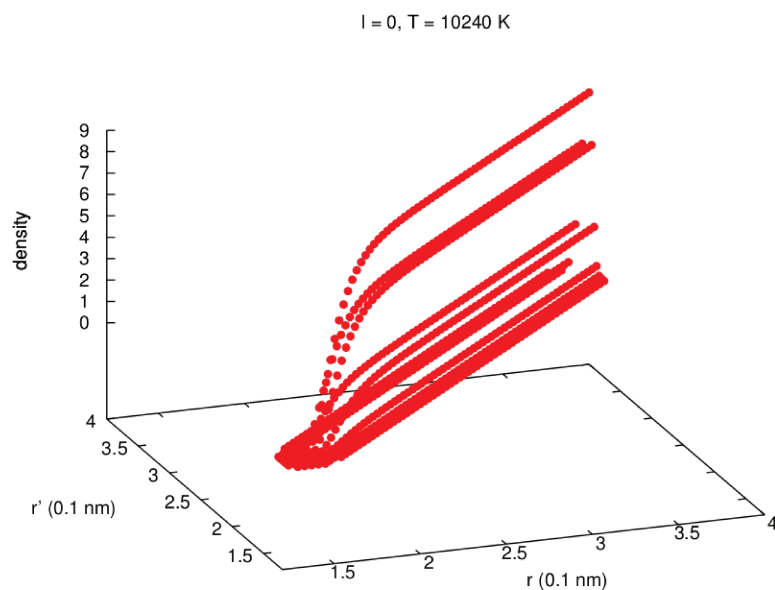


Figura 6.2: Onda parcial $l = 0$ para $T = 10240$ K com densidade no eixo vertical (aproximação semiclássica).

Nas figuras 6.3 e 6.4 a seguir, mostramos as ondas parciais $l = 10$ e $l = 30$, respectivamente, à mesma temperatura $T = 10240$ K.

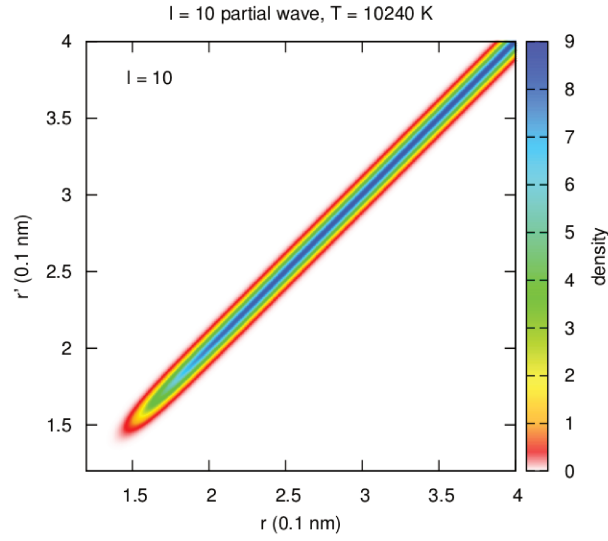


Figura 6.3: Onda parcial $l = 10$ para $T = 10240$ K (aproximação semiclássica).

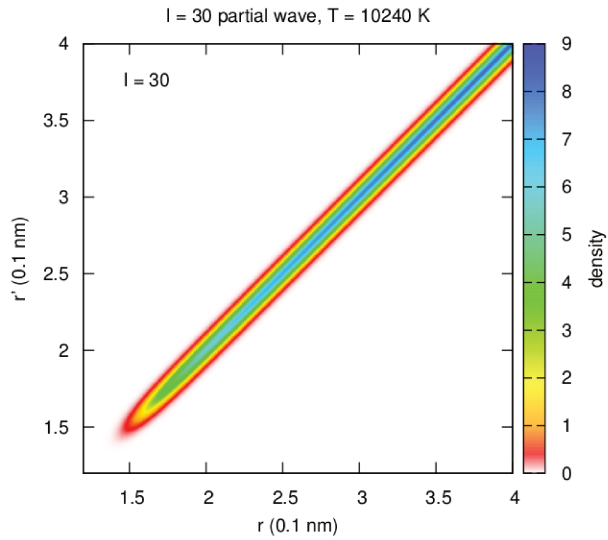


Figura 6.4: Onda parcial $l = 30$ para $T = 10240$ K (aproximação semiclássica).

Destacamos que praticamente não há diferença entre as ondas $l = 0$ e $l = 10$, sendo que podemos notar uma pequena distinção na onda $l = 30$. Mais especificamente, percebe-se que os valores na diagonal de $l = 30$ são menores do que para as outras ondas. Isto está relacionado a uma das características que verificaremos ao convolucionar estas ondas parciais: a medida em que a temperatura diminui, um menor número de ondas parciais contribui significativamente para a matriz densidade de pares.

6.2 Método de convolução numérica

Estas ondas parciais que obtivemos na aproximação semiclássica podem ser convolucionadas numericamente para obtermos seus valores a temperaturas mais baixas. Para tanto, utilizamos um *grid* linear de espaçamento Δr nas variáveis (r, r') de forma que possamos tabular as ondas parciais da seguinte maneira:

$$[\rho_{r,l}(\beta)]_{ab} = \rho_{r,l}(a\Delta r, b\Delta r; \beta), \quad (6.8)$$

com a e b números inteiros. Nesse formato, o elemento ab da matriz densidade pode ser visto como a entrada de uma matriz no sentido usual. Através da regra do trapézio, a convolução das ondas parciais pode ser aproximada por

$$\rho_{r,l}(r, r'; 2\beta) = \int_0^\infty dr'' \rho_{r,l}(r, r''; \beta) \rho_{r,l}(r'', r'; \beta) \approx \sum_k [\rho_{r,l}(\beta)]_{mk} [\rho_{r,l}(\beta)]_{kn} \Delta r. \quad (6.9)$$

Em termos dos valores nos pontos do *grid*, isto se escreve

$$[\rho_{r,l}(2\beta)]_{mn} = \sum_k [\rho_{r,l}(\beta)]_{mk} [\rho_{r,l}(\beta)]_{kn} \Delta r, \quad (6.10)$$

que pode ser visto literalmente como uma multiplicação de matrizes. Este método de convolução numérica é também chamado de *matrix squaring* [22]. A onda parcial a temperatura $T/2$ é obtida a partir do produto matricial da onda parcial a temperatura T com ela mesma, ou seja, a partir do “quadrado” da onda parcial a temperatura T . Uma vez obtido $\rho_{r,l}(2\beta)$,

podemos fazer o “quadrado” novamente e obter a onda parcial a temperatura $T/4$, $\rho_{r,l}(4\beta)$, e assim sucessivamente. O processo de convolução numérica aplicado k vezes nos fornece as contribuições das ondas parciais para a matriz densidade de pares a temperatura $T/2^k$.

6.3 Obtenção das ondas parciais a $T = 40$ K

Empregamos as ondas parciais na aproximação semiclássica a temperatura $T = 10240$ K, mostradas na seção 6.1, e as convolucionamos numericamente até obter as ondas a temperatura $T = 40$ K. Para tanto, são necessárias 8 convoluções. Vamos acompanhar o processo de redução da temperatura convolução a convolução para as ondas $l = 0$ e $l = 10$, que são apresentadas na aproximação semiclássica a $T = 10240$ K nas figuras 6.1 e 6.3, respectivamente.

Primeira convolução numérica: $T = 5120$ K

Na figura 6.5 apresentamos as ondas parciais $l = 0$ e $l = 10$ a $T = 5120$ K respectivamente, obtidas através de uma aplicação do método de convolução numérica.

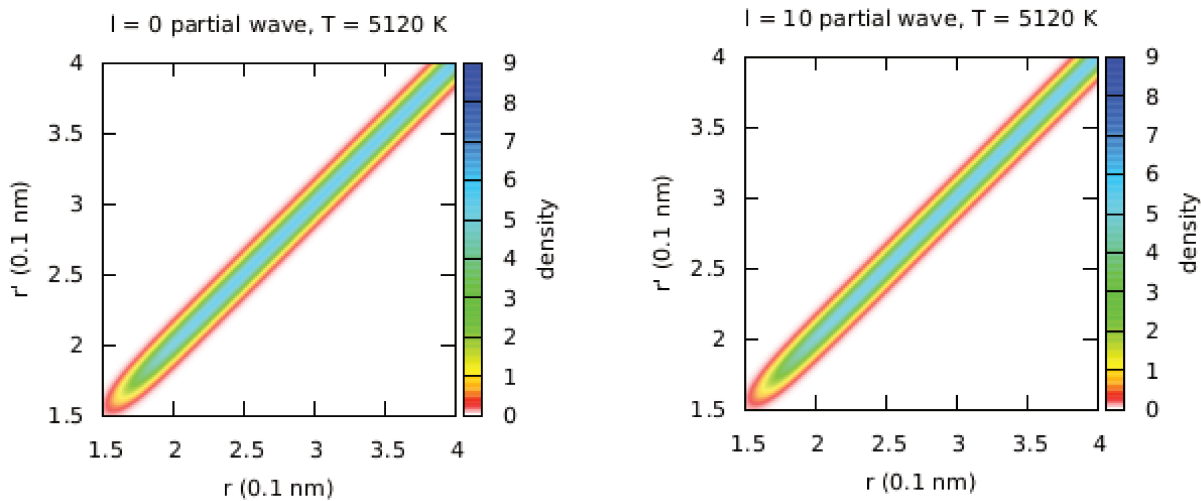


Figura 6.5: Ondas parciais a $T = 5120$ K.

Segunda convolução numérica: $T = 2560$ K

Na figura 6.6 apresentamos a segunda convolução numérica, que nos leva a $T = 2560$ K.

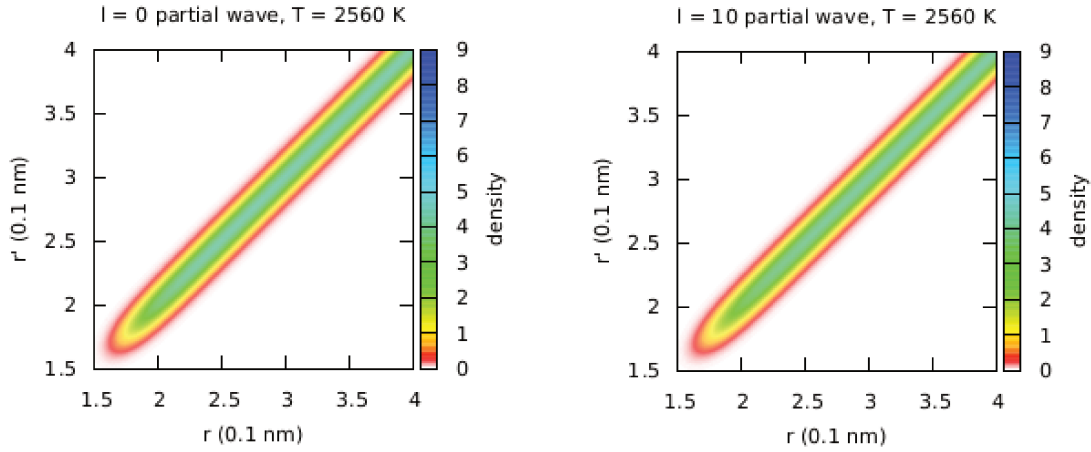


Figura 6.6: Ondas parciais a $T = 2560$ K.

Terceira convolução numérica: $T = 1280$ K

Na figura 6.7 apresentamos a terceira convolução numérica, atingindo $T = 1280$ K.

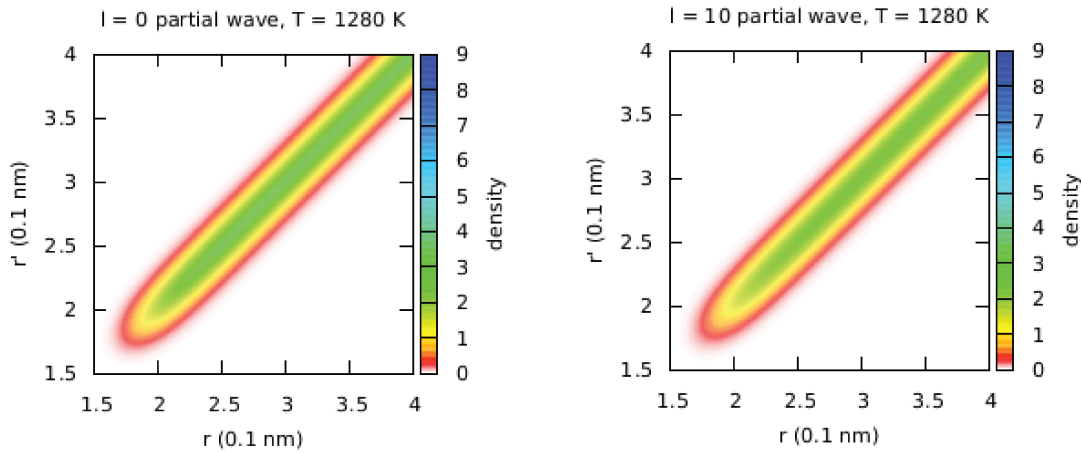


Figura 6.7: Ondas parciais a $T = 1280$ K.

Quarta convolução numérica: $T = 640$ K

Na figura 6.8 apresentamos a quarta convolução numérica, atingindo $T = 640$ K.

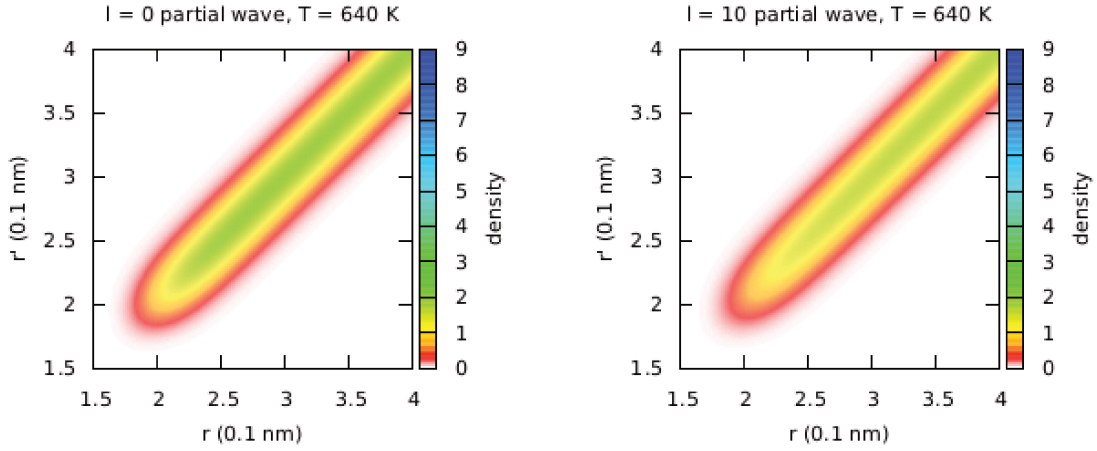


Figura 6.8: Ondas parciais a $T = 640$ K.

Quinta convolução numérica: $T = 320$ K

Na figura 6.9 apresentamos a quinta convolução numérica, atingindo $T = 320$ K.

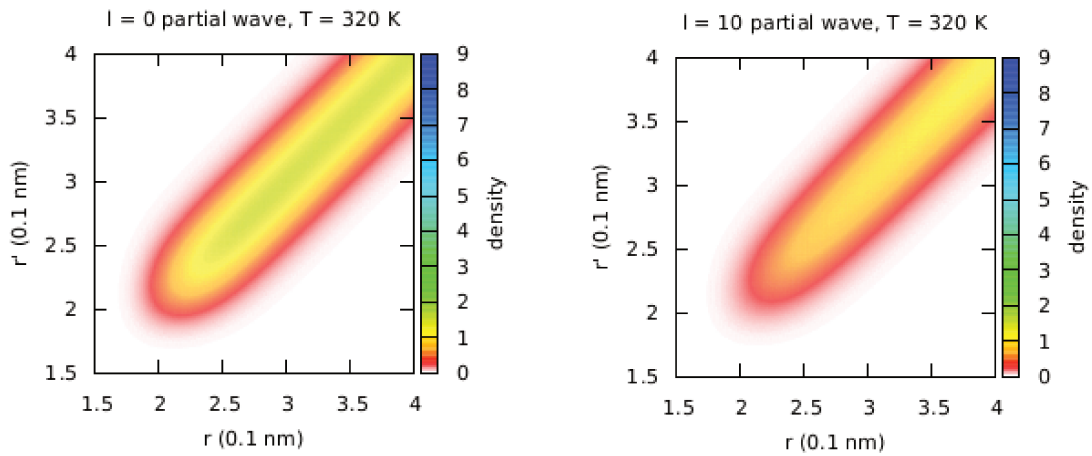


Figura 6.9: Ondas parciais a $T = 320$ K.

Sexta convolução numérica: $T = 160$ K

Na figura 6.10 apresentamos a sexta convolução numérica, atingindo $T = 160$ K.

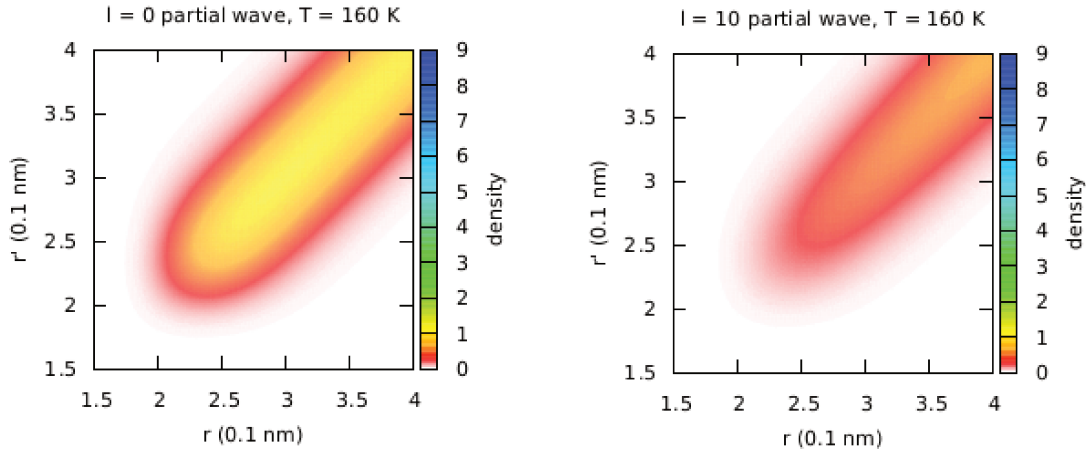


Figura 6.10: Ondas parciais a $T = 160$ K.

Notamos que, como mantivemos a escala de cores da onda parcial a $T = 10240$ K, após 6 convoluções as ondas parciais se encontram já no fundo dessa escala (vermelho). Apresentamos então novamente a sexta convolução numérica, $T = 160$ K, para as ondas $l = 0$ e $l = 10$ reescaladas, respectivamente na figura 6.11.

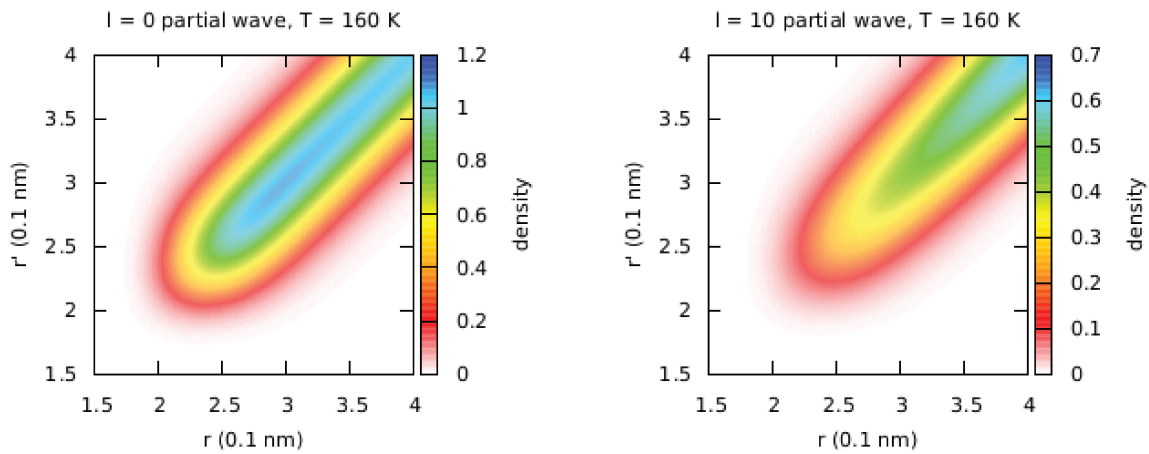


Figura 6.11: Ondas parciais a $T = 160$ K reescaladas.

Sétima convolução numérica: $T = 80$ K

Na figura 6.12 apresentamos a sétima convolução numérica, atingindo $T = 80$ K.

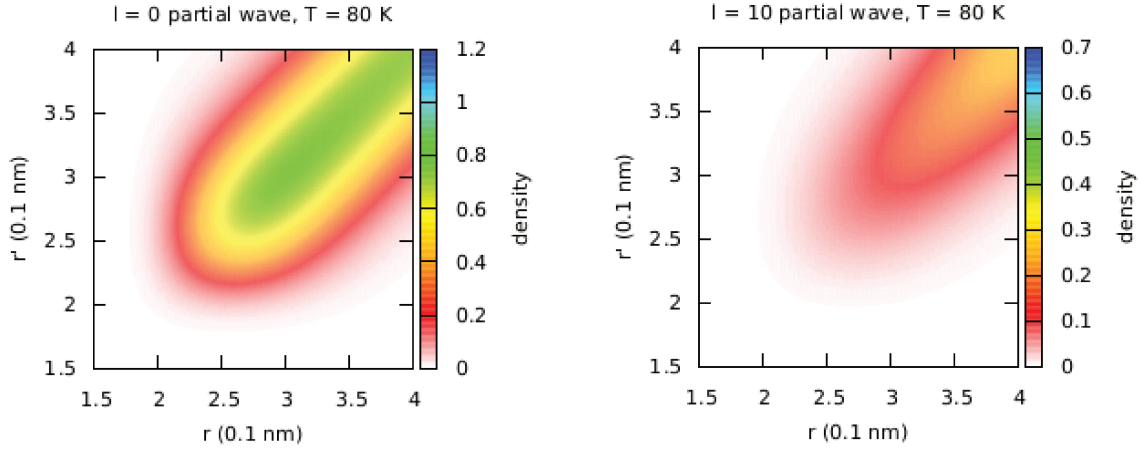


Figura 6.12: Ondas parciais a $T = 80$ K.

Oitava convolução numérica: $T = 40$ K

Na figura 6.13 apresentamos a última convolução numérica, atingindo finalmente $T = 40$ K.

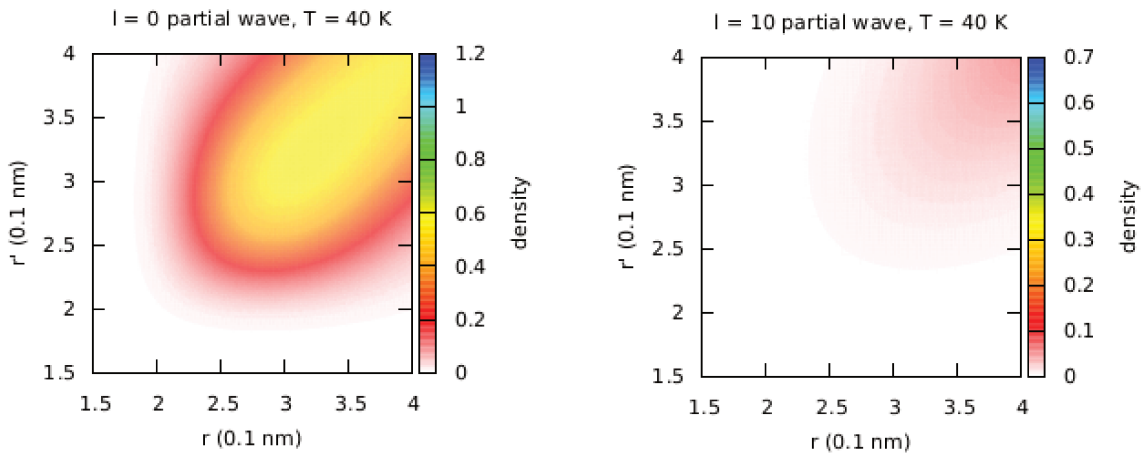


Figura 6.13: Ondas parciais a $T = 40$ K.

6.4 Considerações a respeito da redução da temperatura

A aplicação de sucessivas convoluções numéricas que nos leva das ondas parciais à alta temperatura de 10240 K até as ondas parciais à baixa temperatura de 40 K exibe alguns comportamentos interessantes que podem ser caracterizados do ponto de vista qualitativo e quantitativo. Lembramos que, essencialmente, a matriz densidade a qualquer temperatura é escrita como uma média de um funcional, que depende apenas da interação que o problema apresenta, sobre todos os caminhos possíveis que podem ser obtidos para o problema não-interagente, os quais chamamos de *Brownian Random Walks*. Na aproximação semiclássica, a média sobre todos os caminhos é substituída pelo valor do funcional sobre a reta que liga os pontos inicial e final. A medida em que o processo de convolução numérico é feito a temperatura é reduzida e outros caminhos que não a reta são intrinsecamente incorporados. Isto modifica a forma das ondas parciais em relação ao que teríamos se aplicássemos a aproximação semiclássica a baixas temperaturas também. A redução da temperatura através dessas convoluções nos apresenta então aspectos relacionados ao caráter quântico do sistema estudado.

Número de ondas parciais significativas

Na seção anterior, acompanhamos o desenvolvimento das ondas parciais $l = 0$ e $l = 10$ a medida em que a temperatura foi reduzida de 10240 K para 40 K. O primeiro ponto que destacamos é a contribuição muito menor da onda $l = 10$ em relação à onda $l = 0$ para $T = 40$ K na região de interesse. Lembramos que, na aproximação semiclássica para $T = 10240$ K havíamos comentado algo oposto a este comportamento: para temperatura alta, as ondas parciais $l = 0$ e $l = 10$ são essencialmente iguais (figuras 6.1 e 6.3). Isto indica um comportamento recorrente no processo de redução de temperatura: a medida em que reduzimos a temperatura, é menor o número de ondas parciais que contribui significativamente para o cálculo da matriz densidade de pares. Em outras palavras, quanto maior a temperatura que estamos considerando, maior o número de ondas que deve ser considerado na expansão em ondas parciais.

Para melhor exemplificar este comportamento, mostramos a seguir na figura 6.14 as ondas parciais $l = 0$, $l = 10$ e $l = 20$ a temperatura $T = 40$ K.

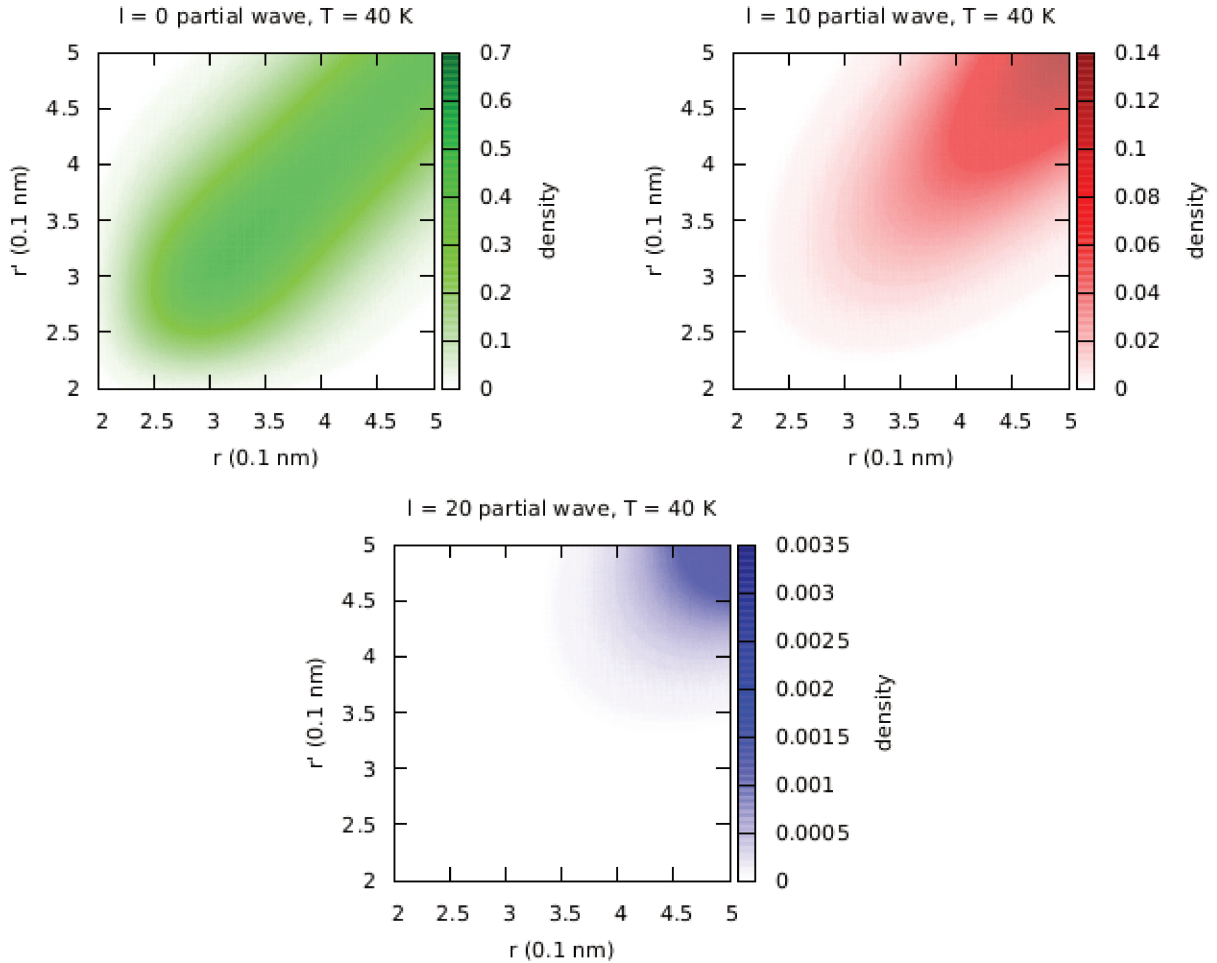


Figura 6.14: Ondas parciais a $T = 40$ K.

O número de ondas parciais significativas é determinado de forma empírica. Adotamos um número máximo de ondas para a temperatura mais alta e fazemos as convoluções numéricas acompanhando os valores que estas ondas assumem a medida em que a temperatura é reduzida. A tabela 6.1 a seguir resume estas considerações.

Mais especificamente podemos verificar que este número de ondas parciais que contribuem significativamente para o cálculo da matriz densidade de pares varia, em boa aproximação,

linearmente com o logaritmo da temperatura T . É o que nos mostra o gráfico da figura 6.15.

Temperatura (K)	Número de ondas significativas
10240	53
5120	50
2560	46
1280	40
640	34
320	29
160	23
80	20
40	16

Tabela 6.1: Número de ondas parciais significativas em função da temperatura.

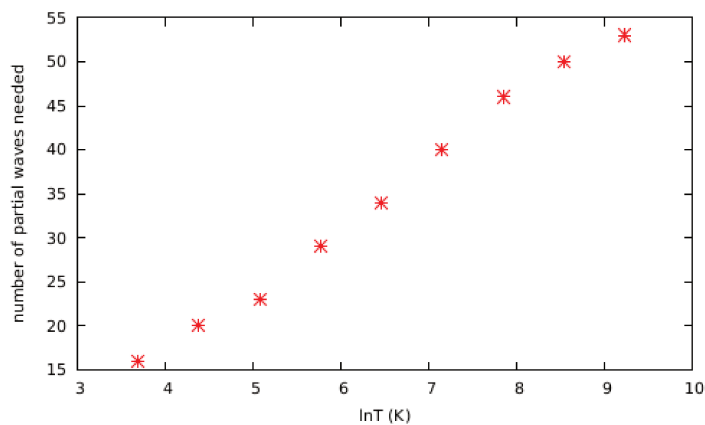


Figura 6.15: Variação linear do número de ondas significativas com o logaritmo da temperatura.

Alargamento das ondas parciais

O segundo ponto que destacamos no comportamento das ondas parciais a medida em que a temperatura é reduzida é o seu alargamento em relação a diagonal. Isto era esperado uma vez que, como dissemos anteriormente, o processo de redução da temperatura está intimamente relacionado com um processo de difusão no tempo $\beta = 1/T$.

Este alargamento é naturalmente acompanhado de uma redução na amplitude da onda parcial, ou seja, seu valor máximo diminui a medida em que a temperatura é reduzida. Consideramos como referência a onda $l = 0$. Na tabela 6.2, apresentamos os valores da onda parcial a cada convolução numérica para o ponto de mínimo do potencial de interação, que é dado por $r_{min} = 2^{1/6}\sigma \approx 2.87 \text{ \AA}$.

Temperatura (K)	Altura da onda parcial (adimensional)
10240	8.208
5120	5.810
2560	4.116
1280	2.922
640	2.082
320	1.493
160	1.082
80	0.783
40	0.533

Tabela 6.2: Altura da onda parcial $l = 0$ no ponto de mínimo do potencial em função da temperatura.

O gráfico da figura 6.16 a seguir mostra que, mais especificamente, a altura da onda parcial varia com a raiz quadrada da temperatura T .

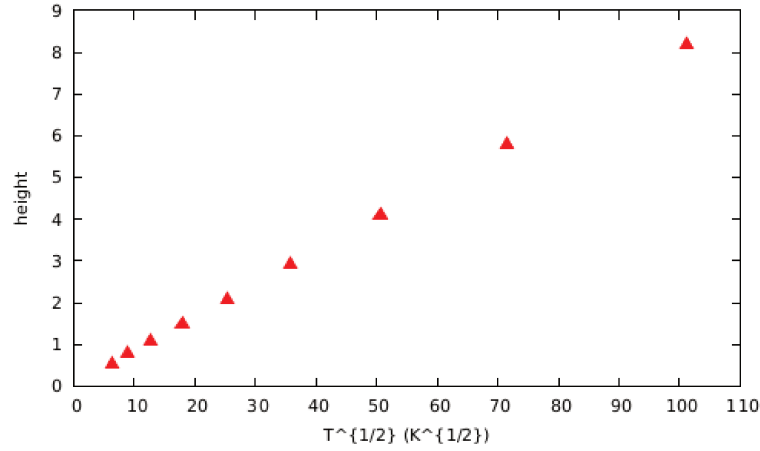


Figura 6.16: Variação da altura da onda parcial $l = 0$ com a raiz quadrada da temperatura.

No que diz respeito ao alargamento da onda, calculamos a largura à meia altura da onda parcial $l = 0$ em relação à diagonal para o ponto de mínimo do potencial $r_{min} = 2.87 \text{ \AA}$. A tabela 6.3 apresenta os valores obtidos juntamente com o comprimento de onda térmico $\Lambda_\beta = \sqrt{2\lambda_r\beta}$.

Temperatura (K)	Largura da onda parcial ($\text{\AA}$)	Comprimento de onda térmico ($\text{\AA}$)
10240	0.042	0.049
5120	0.059	0.069
2560	0.082	0.097
1280	0.116	0.138
640	0.161	0.195
320	0.229	0.275
160	0.320	0.389
80	0.444	0.550
40	0.574	0.778

Tabela 6.3: Largura a meia altura da onda parcial $l = 0$ no ponto de mínimo do potencial em função da temperatura.

O gráfico da figura 6.17 mostra que, de maneira complementar ao achatamento da onda parcial com a redução da temperatura, a largura a meia altura varia com o inverso da raiz quadrada da temperatura T , ou simplesmente com a raiz quadrada do tempo β . O desvio em relação ao comprimento de onda térmico é devido a presença da interação.

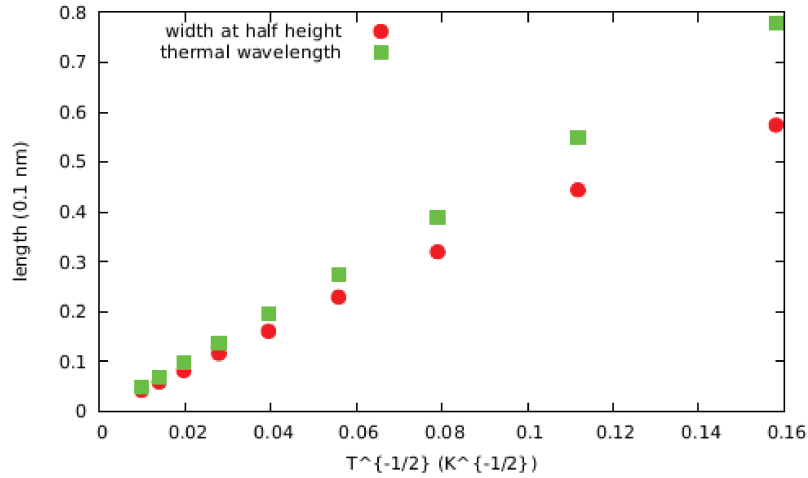


Figura 6.17: Variação linear da largura a meia altura da onda parcial $l = 0$ com o inverso da raiz quadrada da temperatura.

Aumento do diâmetro efetivo do átomo

Como também pode ser notado de forma qualitativa na seção anterior, a redução da temperatura causa um aumento do diâmetro efetivo dos átomos do ^4He . Conforme a temperatura diminui, os valores de r e r' para os quais a onda parcial é não-nula se distanciam cada vez mais da origem. Em outras palavras, maiores temperaturas permitem que os átomos se aproximem mais, o que é intuitivo. Para colocar isto de uma maneira um pouco mais quantitativa, nos atemos à onda parcial $l = 0$ novamente como referência.

Definimos o diâmetro efetivo r_E do átomo como a posição na diagonal para a qual a onda parcial se reduz a 1% de seu valor máximo, ou seja

$$\frac{\rho_{r,l=0}(r_E, r_E; \beta)}{\rho_{r,l=0}(r_M, r_M; \beta)} < 0.01, \quad (6.11)$$

onde r_M denota a posição para a qual a onda parcial atinge seu máximo. A tabela 6.4 apresenta os valores obtidos do diâmetro efetivo.

Temperatura (K)	Diâmetro efetivo do átomo ($\text{\AA}$)
10240	1.416
5120	1.492
2560	1.576
1280	1.660
640	1.748
320	1.828
160	1.904
80	1.976
40	2.036

Tabela 6.4: Diâmetro efetivo do átomo de ^4He para as diversas convoluções numéricas.

Lembrando que o potencial de interação é repulsivo para $r < \sigma = 2.556 \text{ \AA}$, podemos pensar na razão $p = (\sigma - r_E)/\sigma$ como indicativa da penetrabilidade do átomo. Isto significa que quanto menor o diâmetro efetivo comparado com o diâmetro σ para o qual o potencial começa a ser repulsivo, maior a penetrabilidade. No caso, esta penetrabilidade p é reduzida a menos da metade quando saímos de $T = 10240 \text{ K}$ e vamos até $T = 40 \text{ K}$. Mais precisamente, $p = 0.446$ para $T = 10240 \text{ K}$ e $p = 0.205$ para $T = 40 \text{ K}$.

Ressaltamos também que estamos tomando como referência a onda parcial $l = 0$. Naturalmente, um valor mais preciso do diâmetro efetivo do átomo deve levar em conta a soma sobre as outras ondas que contribuem para a matriz densidade de pares. Isto será discutido no próximo capítulo quando fizermos a soma sobre os polinômios de Legendre.

O gráfico da figura 6.18 mostra que uma boa descrição de como o diâmetro efetivo varia com a temperatura é dada por $r_E \propto \ln(1/T) = \ln(\beta)$.

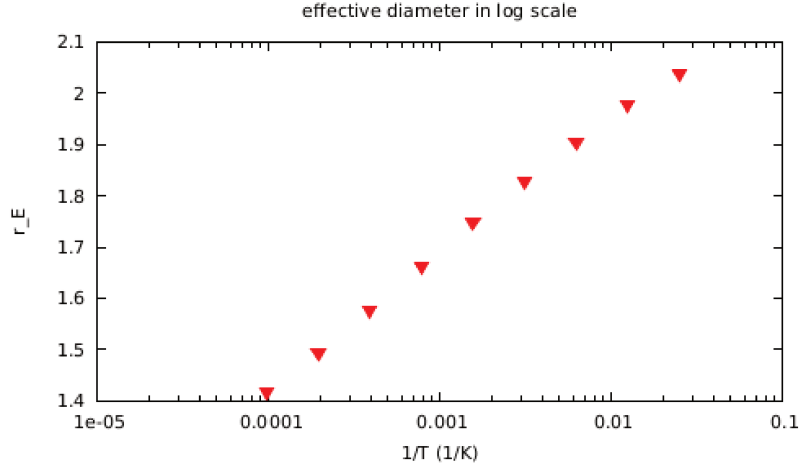


Figura 6.18: Variação do diâmetro efetivo do átomo com o inverso da temperatura em escala logaritmica.

Aumento do alcance do potencial

Assim como a parte repulsiva do potencial é caracterizada através do aumento do diâmetro efetivo do átomo de ^4He a medida em que reduzimos a temperatura, também é possível fazer uma análise similar em relação à parte atrativa do potencial. Como já discutimos, o potencial de interação é pouco atrativo e esta atração tem um alcance efetivo significativamente curto, ou seja, o potencial se anula rapidamente quando aumentamos a distância entre os átomos. Ao compararmos a redução da temperatura das ondas parciais mediante as convoluções numéricas, especialmente para $l = 0$, é possível notar que, de fato, a menos da região para a qual o potencial é repulsivo, o comportamento das ondas é essencialmente igual ao da partícula livre. Há apenas um pequeno aumento relativo em seu valor para a região ao redor do mínimo do potencial r_{min} . De forma a quantificar um pouco mais este comportamento, definimos o alcance efetivo do potencial r_A como a distância para a qual o valor calculado da onda parcial com a interação, $\rho_{r,l=0}$, difere menos de 0.1% daquele para o caso da partícula livre, $\rho_{0,r,l=0}$, isto é

$$0 < \frac{\rho_{r,l=0}(r_A, r_A; \beta) - \rho_{0,r,l=0}(r_A, r_A; \beta)}{\rho_{0,r,l=0}(r_A, r_A; \beta)} < 0.001. \quad (6.12)$$

A tabela 6.5 apresenta estes alcances efetivos para as diversas temperaturas, considerando apenas a onda parcial $l = 0$.

Temperatura (K)	Alcance efetivo do potencial (Å)
40	7.176
80	6.744
160	6.196
320	5.616
640	5.048
1280	4.508
2560	4.000
5120	3.516
10240	3.052

Tabela 6.5: Alcance efetivo do potencial de interação para as diversas convoluções numéricas.

O gráfico da figura 6.19 a seguir mostra que uma boa descrição para a dependência com a temperatura do alcance efetivo do potencial é dada por $r_A \propto \ln(1/T) = \ln(\beta)$.

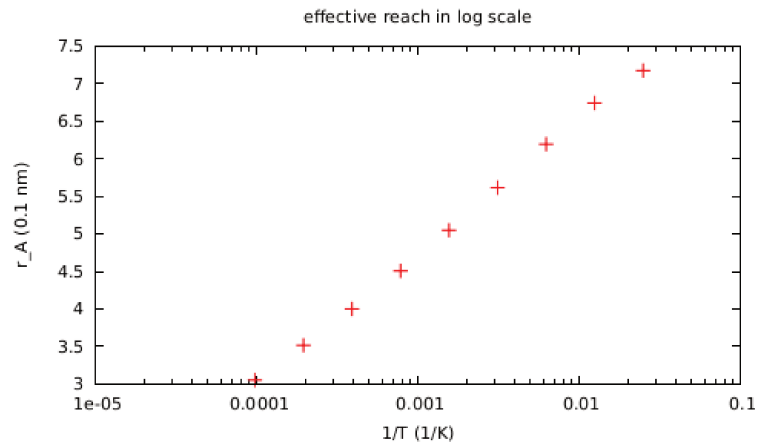


Figura 6.19: Alcance efetivo do potencial com o inverso da temperatura em escala logarítmica.

Como é de se esperar, sendo o potencial pouco atrativo, a altas temperaturas a agitação térmica de certa forma apaga esta pequena interação. Por outro lado, a medida em que a temperatura é reduzida, o alcance da interação aumenta, e podemos inferir que, no limite de temperatura zero, este alcance tende a incorporar o sistema todo. Isto significa que, mesmo sendo pouco atrativa, a interação a baixas temperaturas é significativa ainda que os átomos estejam separados por grandes distâncias.

Em resumo, o que a redução da temperatura através de convoluções numéricas nos mostrou foi que há uma modificação na intensidade das características mais importantes do potencial de interação. Em especial, através da análise do diâmetro efetivo do átomo de ^4He , vimos que há uma maior repulsão a baixas temperaturas, tornando o átomo “menos penetrável”. No que diz respeito à parte atrativa do potencial, vimos através da análise do alcance efetivo do potencial que a redução da temperatura favorece esta interação, aumentando o alcance efetivo. Verificamos também que o número de ondas parciais que contribuem significativamente para o cálculo da matriz densidade de pares aumenta com a temperatura, e que há um alargamento acompanhado de um achatamento das ondas parciais a medida em que a temperatura é reduzida.

Capítulo 7

Representação alternativa da matriz densidade de pares

No capítulo anterior apresentamos o método de convoluções numéricas que nos permite obter a matriz densidade de pares a baixas temperaturas. Em particular, aplicamos este método às ondas parciais $\rho_{r,l}$ que compõem uma expansão em série de Legendre dessa matriz densidade de pares, dada por

$$\rho_r(r, r', \cos \theta; \beta) = \frac{1}{4\pi r r'} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \rho_{r,l}(r, r'; \beta) P_l(\cos \theta). \quad (7.1)$$

Após a soma sobre as ondas parciais, a matriz densidade de pares é então uma função de três variáveis escalares: r , r' e $\cos \theta$. Portanto, para armazenarmos este valor, é necessária a construção de uma tabela quadridimensional, sendo três colunas destinadas aos valores das variáveis nos pontos do *grid* e mais uma coluna referente ao valor calculado da matriz densidade. Para um *grid* de espaçamento razoável, isto nos fornece uma tabela consideravelmente grande. Além disso, nossa idéia é de que possamos acessar os valores da matriz densidade calculados de forma eficiente, rápida e prática. No caso desta tabela quadridimensional, para obtermos ρ_r num ponto qualquer do espaço precisaríamos fazer uma interpolação entre os pontos do *grid*

para cada uma das variáveis, portanto três interpolações. Isto é pouco prático.

Motivados pela forma com que a matriz densidade é escrita na fórmula de Feynman-Kac, é possível definir três novas variáveis auxiliares de modo que duas delas estejam restritas a serem da ordem do comprimento de onda térmico, e então toda a informação contida na matriz densidade de pares pode ser expandida numa série de potências destas variáveis com restrição, fornecendo uma dependência analítica nestas variáveis. Desta maneira, precisamos tabular valores em apenas uma variável, o que é mais prático no sentido do armazenamento, mais rápido no sentido do acesso aos valores da matriz densidade e mais eficiente em ambos os sentidos.

7.1 Definição da ação de pares

A fórmula de Feynman-Kac coloca a matriz densidade como o produto da matriz densidade da partícula livre entre os pontos inicial e final e a média de um termo, dependente apenas da interação, sobre todos os caminhos possíveis para a partícula livre. Uma vez que a matriz densidade da partícula livre é conhecida, podemos dizer que, essencialmente, a informação numérica que precisamos armazenar está toda contida no termo de interação. Definimos a chamada “ação de pares” u_p através da fórmula de Feynman-Kac da seguinte maneira [14]:

$$\begin{aligned}\rho_r(r, r', \cos \theta; \beta) &= \rho_{0,r}(r, r', \cos \theta; \beta) \left\langle \exp \left[- \int_0^\beta v(x(t)) dt \right] \right\rangle_{BRW} \\ &= \rho_{0,r}(r, r', \cos \theta; \beta) \exp [-u_p(r, r', \cos \theta; \beta)].\end{aligned}\tag{7.2}$$

Assim, temos que a ação de pares $u_p(r, r', \cos \theta; \beta)$ contém toda a informação a respeito da matriz densidade de pares que não é originada do termo de partícula livre, ou seja, u_p incorpora a interação entre o par medida sobre os *Brownian Random Walks*.

Podemos calcular esta ação de pares a baixas temperaturas simplesmente igualando a expansão

em ondas parciais que obtivemos à definição de u_p , isto é

$$\begin{aligned}\rho_r(r, r', \cos \theta; \beta) &\approx \frac{1}{4\pi r r'} \sum_{l=0}^{l_{max}} (2l+1) \rho_{r,l}(r, r'; \beta) P_l(\cos \theta) \\ &= \rho_{0,r}(r, r', \cos \theta; \beta) \exp[-u_p(r, r', \cos \theta; \beta)],\end{aligned}\quad (7.3)$$

onde l_{max} é a última onda parcial que contribui significativamente para a matriz densidade de pares à temperatura $T = 1/\beta$. Sendo assim, temos que

$$\begin{aligned}u_p(r, r', \cos \theta; \beta) &= -\ln \left(\frac{\rho_r(r, r', \cos \theta; \beta)}{\rho_{0,r}(r, r', \cos \theta; \beta)} \right) \\ &= -\ln \left[\frac{\frac{1}{4\pi r r'} \sum_{l=0}^{l_{max}} (2l+1) \rho_{r,l}(r, r'; \beta) P_l(\cos \theta)}{\rho_{0,r}(r, r', \cos \theta; \beta)} \right],\end{aligned}\quad (7.4)$$

ou seja, u_p é uma espécie de indicativo de o quanto o comportamento da matriz densidade de pares é alterado, devido à presença da interação entre o par, em relação ao caso para partículas livres.

Notamos também que a matriz densidade para o caso livre é dada por

$$\begin{aligned}\rho_{0,r}(r, r', \cos \theta; \beta) &= \frac{1}{(4\pi \lambda_r \beta)^{3/2}} \exp \left(-\frac{|\vec{r} - \vec{r}'|^2}{4\lambda_r \beta} \right) \\ &= \frac{1}{(4\pi \lambda_r \beta)^{3/2}} \exp \left[-\frac{(r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta)}{4\lambda_r \beta} \right].\end{aligned}\quad (7.5)$$

Esta é uma gaussiana cuja largura característica é o comprimento de onda térmico $\Lambda_\beta = \sqrt{2\lambda_r \beta}$. Portanto, se o numerador $(r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta)$ na exponencial for grande comparado com Λ_β , então $\rho_{0,r}(r, r', \cos \theta; \beta)$ é muito pequeno e, conseqüentemente, também o é a matriz densidade de pares $\rho_r(r, r', \cos \theta; \beta)$, uma vez que é o termo de partícula livre que envelope o termo de interação na fórmula de Feynman-Kac.

Isto nos leva a concluir que existe uma certa restrição no conjunto de variáveis $(r, r', \cos \theta)$ para que o valor da matriz densidade de pares seja significativo. Se $(r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta)$ é grande, a matriz densidade praticamente se anula. Em particular, quanto maiores os valores de r e r' , menor deve ser o ângulo θ entre os vetores $\vec{r}$ e $\vec{r}'$. De forma geral, o vetor $\vec{r}'$ deve estar numa

região próxima ao vetor $\vec{r}$, e o tamanho desta região é determinado pelo comprimento de onda térmico. Isto está de acordo com o fato que já tínhamos comentado: a matriz densidade a altas temperaturas, onde Λ_β é pequeno, é fortemente aguda próximo à diagonal.

A figura 7.1 ilustra um pouco melhor a situação. A distância s_c que restringe as possíveis posições no espaço do vetor $\vec{r}'$ em relação ao vetor $\vec{r}$ é da ordem do comprimento de onda térmico Λ_β , portanto $s_c \propto T^{-1/2}$.

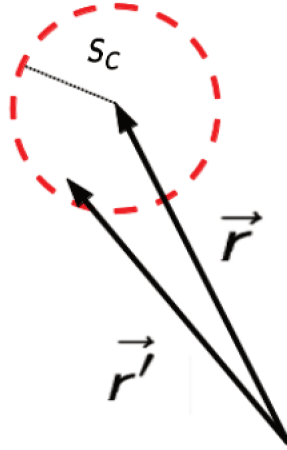


Figura 7.1: Esquema da região entre $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ para os quais a matriz densidade de pares tem valores significativos.

7.2 Definição das variáveis auxiliares q , s e z

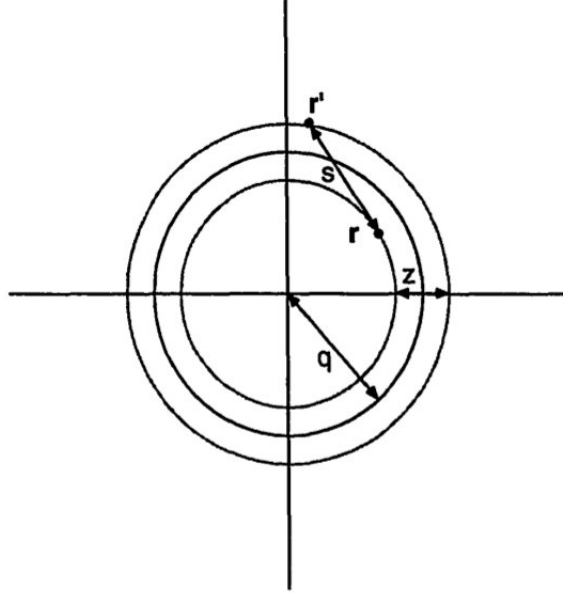
É possível tratar essa restrição nas variáveis $(r, r', \cos \theta)$ oriunda do termo de partícula livre de uma forma mais simples se definimos três novas variáveis auxiliares q , s e z dadas por [19]

$$q = \frac{1}{2}(r + r') \quad (7.6)$$

$$z = r - r' \quad (7.7)$$

$$s = |\vec{r} - \vec{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}. \quad (7.8)$$

Todas têm dimensão de comprimento e elas estão representadas graficamente na figura 7.2.

Figura 7.2: Esquema das variáveis auxiliares q , s e z .

Em particular, a matriz densidade da partícula livre $\rho_{0,r}$ pode ser escrita apenas em termos da variável s ,

$$\begin{aligned}\rho_{0,r}(r, r', \cos \theta; \beta) &= \frac{1}{(4\pi\lambda_r\beta)^{3/2}} \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{r}'|^2}{4\lambda_r\beta}\right) \\ &= \rho_{0,r}(s; \beta) = \frac{1}{(4\pi\lambda_r\beta)^{3/2}} \exp\left(-\frac{s^2}{4\lambda_r\beta}\right).\end{aligned}\quad (7.9)$$

É possível notar que s está restrita a ser da ordem do comprimento de onda térmico Λ_β . Podemos também notar que o menor valor possível de s , denotado por s_{min} , acontece quando os vetores $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ são paralelos ($\cos \theta = 1$), e então

$$s_{min} = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'} = \sqrt{(r' - r)^2} = |r' - r| = |z|. \quad (7.10)$$

Assim, se s possui tal restrição, z automaticamente também está restrita a ser da ordem de Λ_β . A única variável que não possui vínculo algum é a variável q . Como o comprimento de onda térmico é tipicamente um número pequeno (para $T = 40$ K, $\Lambda_\beta = 0.78 \text{ \AA}$), isto sugere uma expansão da ação de pares u_p em potências de s e z .

7.3 Expansão da ação de pares em variáveis auxiliares

É importante notar que no caso em que $s = 0$, e conseqüentemente $z = 0$, temos necessariamente que os vetores $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ são iguais, e portanto esta situação se refere a elementos da diagonal da matriz densidade de pares. Portanto, se fazemos uma expansão em série de potências nas variáveis s e z da ação de pares u_p , a potência de ordem zero nas duas variáveis se refere estritamente a elementos da diagonal. Fazendo a mudança de variáveis $(r, r', \cos \theta) \rightarrow (q, s, z)$, expandimos a parte fora da diagonal da ação de pares, que chamaremos de u_{od} , da seguinte forma:

$$\begin{aligned} u_p(r, r', \cos \theta; \beta) - \frac{1}{2} [u_0(r; \beta) + u_0(r'; \beta)] &= u_{od}(q, s, z; \beta) = \sum_{k=1}^n \sum_{j=0}^k u_{kj}(q; \beta) z^{2j} s^{2(k-j)} \\ &= u_{10}(q; \beta) s^2 + u_{11}(q; \beta) z^2 + u_{20}(q; \beta) s^4 + u_{21}(q; \beta) s^2 z^2 + u_{22}(q; \beta) z^4 + \mathcal{O}(\beta^3). \end{aligned} \quad (7.11)$$

A função $u_0(r; \beta)$ é referente a termos da diagonal da ação de pares, para os quais $\vec{r} = \vec{r}'$. Isto é claro se notarmos que se $s = 0$, temos $z = r - r' = 0$ e portanto $r = r'$, e também $q = \frac{1}{2}(r + r') = r = r'$, de modo que

$$0 = u_{od}(q, s = 0, z = 0; \beta) = u_p(q, q, \cos \theta = 1; \beta) - \frac{1}{2} [u_0(q; \beta) + u_0(q; \beta)] \quad (7.12)$$

e portanto

$$u_p(q, q, \cos \theta = 1; \beta) = u_0(q; \beta). \quad (7.13)$$

Assim, as funções u_{kj} contêm informação a respeito dos termos fora da diagonal da ação de pares. A expansão não possui potências ímpares em s e z pois a matriz densidade de pares é simétrica em relação à diagonal. Notamos também que u_{10} e u_{11} acompanham s^2 e z^2 respectivamente, e como $s, z \propto \sqrt{\beta}$, estes termos incorporam as correções em relação ao comportamento da partícula livre dos elementos fora da diagonal da matriz densidade de pares em ordem $\mathcal{O}(\beta)$. Da mesma maneira, os termos u_{20} , u_{21} e u_{22} , que acompanham s^4 , $s^2 z^2$ e z^4 respectivamente são correções em ordem $\mathcal{O}(\beta^2)$, e assim por diante.

Se tabulamos as funções u_0 e u_{kj} na variável q a uma dada temperatura $T = 1/\beta$, podemos

então obter a ação de pares $u_p(r, r', \cos \theta; \beta)$ e consequentemente a matriz densidade de pares para qualquer ponto do espaço de configurações a esta temperatura.

Obtenção das funções $u_{kj}(q; \beta)$

Mais especificamente, a maneira de se obter as funções u_{kj} é através de um ajuste dos valores obtidos da ação de pares pela expansão em ondas parciais à sua expansão em potências de s e z . Como vimos, $u_p(r, r', \cos \theta; \beta)$ e $u_0(r, \beta) = u_p(r, r, \cos \theta = 1; \beta)$ são calculadas facilmente utilizando a equação 7.4. Para um determinado $q = q_F$ fixo, temos

$$\begin{aligned} u_{od}(q_F, s, z; \beta) &= \left\{ u_p(r, r', \cos \theta; \beta) - \frac{1}{2} [u_0(r; \beta) + u_0(r'; \beta)] \right\}_{r+r'=2q_F} \\ &= u_{10}(q_F; \beta)s^2 + u_{11}(q_F; \beta)z^2 + u_{20}(q_F; \beta)s^4 + u_{21}(q_F; \beta)s^2z^2 + u_{22}(q_F; \beta)z^4 + \mathcal{O}(\beta^3), \end{aligned} \quad (7.14)$$

de forma que as funções $u_{kj}(q_F; \beta)$ para o ponto q_F são coeficientes a serem ajustados à superfície nas variáveis s e z obtida por $u_p(r, r', \cos \theta; \beta) - \frac{1}{2} [u_0(r; \beta) + u_0(r'; \beta)]$ com a restrição $r + r' = 2q_F$. Isto ficará um pouco mais claro adiante quando calculamos as funções para $T = 40$ K.

7.4 Representação alternativa para $T = 40$ K

Aplicamos o procedimento da representação alternativa para a matriz densidade de pares obtida via convoluções numéricas a $T = 40$ K, $\beta = 0.025$ 1/K. A figura 7.3 mostra a superfície nas variáveis s e z obtida de modo que $q = 2.4$ Å, ou seja,

$$\begin{aligned} \left\{ u_p(r, r', \cos \theta; \beta) - \frac{1}{2} [u_0(r; \beta) + u_0(r'; \beta)] \right\}_{r+r'=2 \cdot 2.4} &= \\ &= u_{10}(2.4; \beta)s^2 + u_{11}(2.4; \beta)z^2 + u_{20}(2.4; \beta)s^4 + u_{21}(2.4; \beta)s^2z^2 + u_{22}(2.4; \beta)z^4 + \mathcal{O}(\beta^3) \end{aligned} \quad (7.15)$$

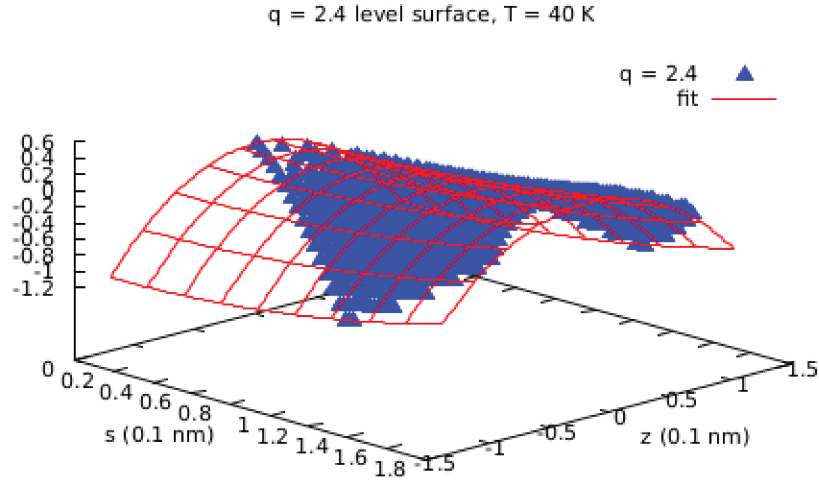


Figura 7.3: Superfície obtida para o cálculo das funções u_{kj} para $q = 2.4$.

Nas figuras 7.4 e 7.5, apresentamos as superfícies para $q = 3.2\text{ Å}$ e $q = 4.0\text{ Å}$ respectivamente.

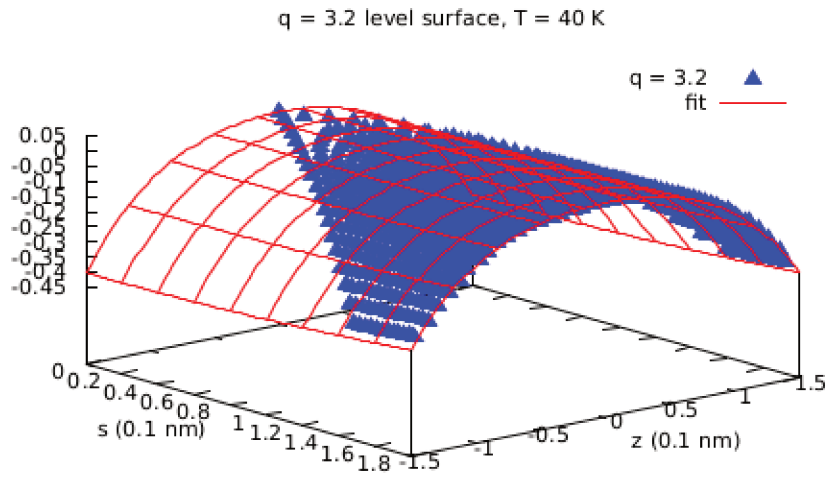


Figura 7.4: Superfície obtida para o cálculo das funções u_{kj} para $q = 3.2$.

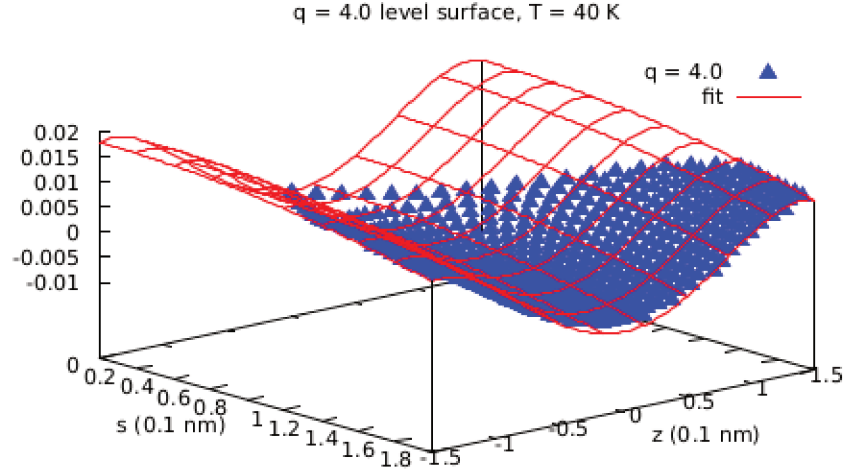


Figura 7.5: Superfície obtida para o cálculo das funções u_{kj} para $q = 4.0$.

Destacamos que há uma clara redução na escala para as superfícies a medida em que aumentamos o valor de q . Para $q = 2.4 \text{ \AA}$ a escala está no intervalo $[0.6, -1.2]$, enquanto que para $q = 4.0 \text{ \AA}$ temos $[0.02, -0.01]$. Isto é esperado, pois como q é a média de r e r' , se ele aumenta esperamos que recuperemos o comportamento da partícula livre, e portanto a ação de pares deve ir a zero. Apresentamos os valores das funções u_{kj} para estes pontos na tabela 7.1.

u_{kj}	$q = 2.4 \text{ \AA}$	$q = 3.2 \text{ \AA}$	$q = 4.0 \text{ \AA}$
$u_{10}(q; \beta)$	0.13969	0.00193	-0.00283
$u_{11}(q; \beta)$	-0.78200	-0.11152	0.01856
$u_{20}(q; \beta)$	0.00888	0.00046	0.00007
$u_{21}(q; \beta)$	0.03992	0.00616	0.00003
$u_{22}(q; \beta)$	-0.03905	-0.03004	0.00478

Tabela 7.1: Valores das funções u_{kj} para $T = 40 \text{ K}$.

Repetindo o procedimento para diversos valores de q , obtemos uma representação gráfica das funções u_{kj} , como mostra a figura 7.6.

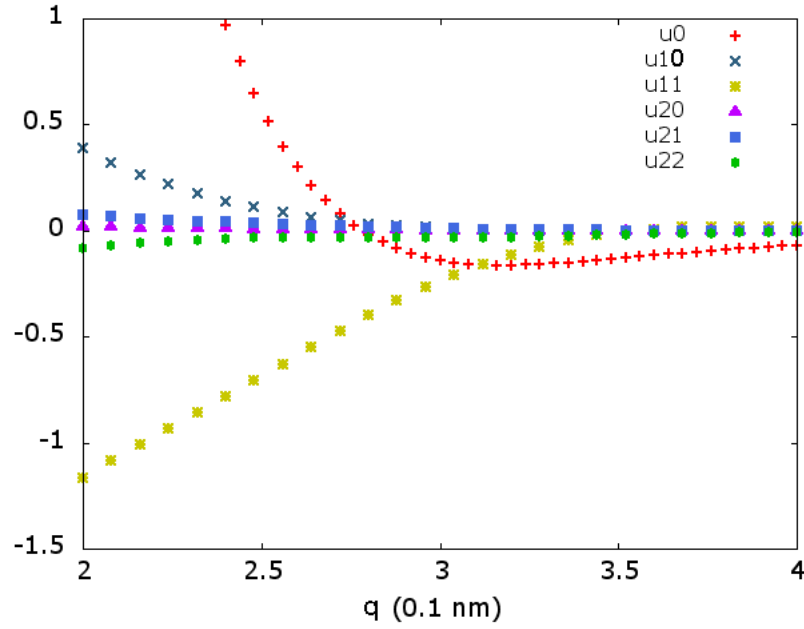


Figura 7.6: Funções u_0 e u_{kj} para $T = 40$ K.

É possível notar que as funções u_{10} e u_{11} possuem valores maiores que as funções u_{20} , u_{21} e u_{22} , o que é esperado pois as primeiras são correções de primeira ordem em β enquanto que as segundas são de segunda ordem em β . Apresentamos estas correções em gráficos diferentes nas figuras 7.7 e 7.8.

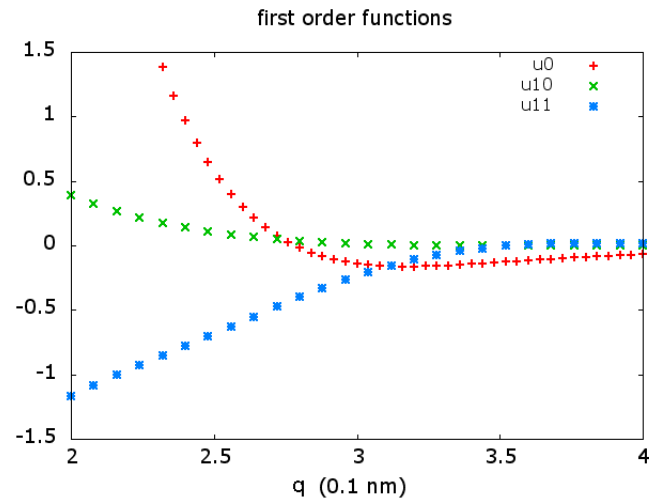


Figura 7.7: Funções u_0 , u_{10} e u_{11} para $T = 40$ K.

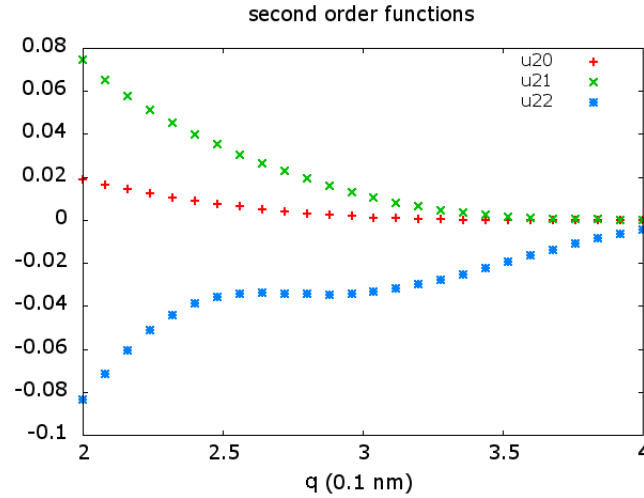


Figura 7.8: Funções u_{20} , u_{21} e u_{22} para $T = 40$ K.

Outro ponto de destaque é o de que as funções se aproximam de zero a medida em que q aumenta, que como comentamos anteriormente, é o que esperamos pois queremos recuperar o comportamento da partícula livre quando a distância entre o par aumenta. De fato, a região para a qual as funções u_{kj} , que constituem a ação de pares fora da diagonal, são importantes é dada por $2.5 \text{ \AA} < q < 3.5 \text{ \AA}$, uma vez que se $q < 2.5 \text{ \AA}$ elas são grandes e portanto a matriz densidade se anula, enquanto que para $q > 3.5 \text{ \AA}$ elas se anulam.

Diâmetro efetivo do átomo e alcance efetivo do potencial

Podemos agora obter valores do diâmetro efetivo do átomo e do alcance efetivo do potencial mais acurados do que o que obtivemos tomando apenas a onda parcial $l = 0$. Basta que observemos o valor da função $u_0(q; \beta)$, que é a ação de pares na diagonal $\vec{r} = \vec{r}'$. Neste caso, $s = 0$ e a matriz densidade da partícula livre é dada somente por

$$\rho_{0,r}(r, r, \cos \theta = 1; \beta) = \rho_{0,r}(0; \beta) = \frac{1}{(4\pi\lambda_r\beta)^{3/2}}. \quad (7.16)$$

Desta maneira, a matriz densidade de pares se escreve

$$\rho_r(r, r, \cos \theta = 1; \beta) = \frac{1}{(4\pi\lambda_r\beta)^{3/2}} \exp[-u_0(r; \beta)]. \quad (7.17)$$

Para $T = 40$ K, o valor máximo da matriz densidade de pares na diagonal é determinado pela posição de mínimo r_{max} de $u_0(r; \beta)$, que no caso é $r_{max} = 3.16$ Å, com $u_0(r_{max}; \beta) = -0.16281$, e portanto $\rho_r(r_{max}, r_{max}, \cos \theta = 1; \beta) = 0.15839$.

Determinamos então o valor do diâmetro efetivo do átomo de ${}^4\text{He}$ r_E como o a posição para a qual o valor da matriz densidade se reduz a 1% disto, e obtemos $r_E = 2.00$ Å. Determinamos também o valor do alcance efetivo do potencial r_A , que é o valor a partir do qual $u_0(r; \beta)$ é menor que 10^{-4} , e obtivemos $r_A = 7.20$ Å. Isto nos dá uma boa referência caso nos interesse definir um raio de corte ou uma correção de cauda para o potencial de interação.

Capítulo 8

Conclusões

Principais resultados deste trabalho

Apresentamos o operador densidade como ferramenta capaz de descrever sistemas de muitos corpos quânticos, em particular sistemas formados por átomos de ^4He , nos quais estamos interessados. Desenvolvemos algumas de suas propriedades e escolhemos trabalhar no formalismo das integrais de trajetória, o que nos levou até a relação de Feynman-Kac para o cálculo da matriz densidade. Através da aproximação de pares, vimos que é possível escrever a matriz densidade para o sistema todo como um produto sobre pares, desde que o potencial interatômico seja da forma de pares, e assim o problema central se torna o cálculo da matriz densidade para um par de átomos de ^4He . O cálculo desta matriz densidade de pares é então feito utilizando aproximações semiclássicas, o que fornece um bom resultado para altas temperaturas. Como estamos interessados no sistema a baixas temperaturas, aplicamos o método das convoluções numéricas a esta matriz densidade de pares e apresentamos os resultados obtidos para $T = 40$ K.

O método das convoluções numéricas é na verdade aplicado as ondas parciais que compõem uma expansão da matriz densidade de pares numa série de Legendre, o que é feito de modo a requerer integrações numéricas de apenas uma dimensão. Saímos então de uma expressão ana-

lítica para as ondas parciais a alta temperatura $T = 10240$ K e fizemos 8 convoluções numéricas em 60 ondas parciais, o que nos leva a $T = 40$ K. Durante o processo de redução de temperatura, destacamos algumas características importantes.

Primeiramente vimos que o número de ondas parciais que contribuem para o cálculo da matriz densidade de pares aumenta com a temperatura. Enquanto que para $T = 10240$ K são necessárias em torno de 60 ondas parciais, para $T = 40$ K aproximadamente 20 ondas são suficientes. Isto facilita o procedimento pois é possível saber de antemão quantas ondas parciais fornecem uma boa descrição da matriz densidade de pares. Esta informação torna o cálculo mais eficiente pois podemos considerar apenas as ondas parciais que contribuem efetivamente, lembrando que aplicamos 8 convoluções numéricas a cada onda.

Outra característica que observamos, que está de certa forma relacionada com o destacado acima, é o fato de que há um alargamento acompanhado de um achatamento das ondas a medida em que a temperatura é reduzida. Vimos como ambos se comportam e fomos capazes de descrever de forma satisfatória sua dependência com a temperatura, o que nos permite um maior controle no sentido de que temos idéia dos valores numéricos que devemos obter para temperaturas ainda mais baixas.

Também destacamos a caracterização do aumento do diâmetro efetivo do átomo e do alcance efetivo do potencial. Estes dois fatores são bastante importantes para tratar sistemas de átomos de ^4He através de métodos de simulação como o método de Monte Carlo. É possível, de posse destas duas quantidades, adotar um raio de corte (distância para a qual a repulsão entre os átomos é tão grande que não há mais penetração) e uma correção de cauda (distância para a qual o potencial é efetivamente zero), o que é necessário quando se utiliza condições periódicas de contorno.

A representação alternativa que discutimos para a matriz densidade de pares nos fornece uma forma prática e eficiente de armazenar e acessar os valores calculados depois de uma grande quantidade de procedimentos numéricos, o que também é bastante importante quando se considera o uso de métodos de simulação.

Concluimos que nosso trabalho forneceu uma descrição bastante razoável tanto do ponto de vista qualitativo quanto quantitativo a respeito de como a temperatura determina as características principais da matriz densidade de pares e, conseqüentemente, de um sistema de átomos de ^4He . Destacamos que o método das convoluções numéricas é uma maneira de incorporar caminhos que contribuem para o cálculo da matriz densidade no formalismo das integrais de trajetória que são desconsiderados na aproximação semiclássica, caminhos esses que são cada vez mais importantes a medida em que a temperatura é reduzida e os efeitos quânticos surgem de forma mais pronunciada.

Ressaltamos por fim que o método aqui desenvolvido, embora especificamente aplicado à sistemas formados por átomos de ^4He , é de caráter extremamente amplo, sendo rapidamente traduzido para quaisquer outros sistemas que apresentem interações de curto alcance.

Perspectivas de trabalho

Um dos principais problemas que encontramos na nossa abordagem é o excessivo número de procedimentos numéricos que precisam ser realizados. Isto acontece primeiramente porque a aproximação semiclássica, tal como apresentada, requer uma temperatura altíssima para que apenas uma reta seja representativa de todos os outros caminhos possíveis da partícula livre, e portanto precisamos de diversas convoluções numéricas para atingir baixas temperaturas. Se quisermos atingir a região da transição λ , ao menos 13 convoluções são necessárias. Além disso, quanto mais alta a temperatura, mais concentradas próximo à diagonal são as ondas parciais, e portanto o espaçamento do *grid* para realizar as integrações numéricas deve ser pequeno o suficiente para que seus valores não sejam desprezíveis entre estes pontos. Isto faz com que as convoluções iniciais sejam mais demoradas.

Para reduzir o número de convoluções requeridas, gostaríamos de aplicar outros métodos de aproximações semiclássicas que possivelmente incorporariam outros caminhos que permitissem a obtenção de uma expressão analítica para as ondas parciais a temperaturas mais baixas. Gostaríamos também de aplicar outros métodos de integração numérica que não a regra do

trapézio, como a quadratura Gauss-Hermite, que concentraria os pontos de integração na região onde as ondas parciais são agudas, diminuindo o número total de passos necessários.

É de nosso interesse também verificar a magnitude das correções que possam surgir de contribuições de ordem superior a de dois corpos no potencial interatômico do sistema. Para tanto, um primeiro passo é o cálculo de propriedades físicas dos sistemas de átomos de ^4He com a forma da matriz densidade aqui apresentada e realizar sua comparação com os resultados experimentais.

Referências

- [1] W. H. Keesom, *Helium*, Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam, 1942.
- [2] W. Greiner, L. Neise, R. Stokher, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer, 2000.
- [3] A. J. Leggett, *Quantum Liquids*, Oxford Graduate Texts, 2006.
- [4] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **91**, p. 1291 (1953).
- [5] S. Ujevic, S. A. Vitiello, *J. Chem. Phys.* **119**, p. 8482 (2003).
- [6] J. E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc. Lond. A* **106** p. 463 (1924).
- [7] R. P. Feynman, *Statistical Mechanics: A Set of Lectures*, Westview Press, 1998.
- [8] I. M. Gel'fand, A. M. Yaglom, *J. Math. Phys.* **1**, p. 48 (1960).
- [9] R. P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.* **20**, p. 367 (1948).

- [10] R. P. Feynman, A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill Companies, 1965.
- [11] G. C. Wick, *Phys. Rev.* **96**, p. 1124 (1954).
- [12] H. F. Trotter, *Proc. Amer. Math. Soc.* **10**, p. 545 (1959).
- [13] M. Kac, *Trans. Amer. Math. Soc.* **65**, p. 1 (1949)
- [14] W. R. Magro, *Quantum Monte Carlo studies of dense hydrogen and two-dimensional Bose liquids*, Ph.D. dissertation, University of Illinois, 1994.
- [15] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison Wesley, 1993.
- [16] D. M. Ceperley, E. L. Pollock, *Path-Integral Computation Techniques for Superfluid ^4He* , Monte Carlo Methods in Condensed-Matter Physics course, Pisa, Italy, 1992.
- [17] J. A. Barker, *J. Chem. Phys.* **70**, p. 2914 (1979).
- [18] A. D. Klemm, R. G. Storer, *Aust. J. Phys.*, **26**, p. 43 (1973).
- [19] D. M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.*, **67**, p. 279 (1995).
- [20] C. Grosche, F. Steiner, *Handbook of Feynman Path Integrals*, Springer, 1998.
- [21] M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, 1965.

[22] R. G. Storer, *J. Math. Phys.*, **9**, p. 964 (1968).